

Ueber
Leinöl und Leinölfirnis

sowie die

Methoden zur Untersuchung derselben.

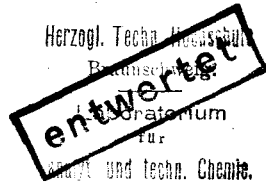
Sonderabdruck aus dem Bericht der IV. ständigen Kommission an die
internationale Konferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden
Zürich 1895

VON

Dr. H. Amsel,

Direktor des Untersuchungsamtes des Deutschen Maler-Bundes in Kiel.

Zürich,
von E. Speidel
polyt. Buchhandlung
1895.



UB Braunschweig 84



2231-549-8

Ueber
Leinöl und Leinölfirnis

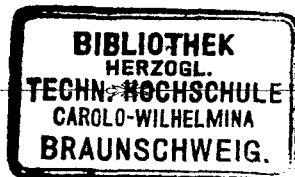
sowie die
Methoden zur Untersuchung derselben.

Sonderabdruck aus dem Bericht der IV. ständigen Kommission an die
internationale Konferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden
Zürich 1895

von

Dr. H. Amsel,

Direktor des Untersuchungsamtes des Deutschen Maler-Bundes in Kiel.



Zürich,
Verlag von E. Speidel
Akadem.-polyt. Buchhandlung
1895.

Druck von Zürcher & Furrer in Zürich.

Vorwort.

Vorliegende Abhandlung verdankt ihre Entstehung der internationalen Konferenz zur Vereinbarung einheitlicher Untersuchungsmethoden von Bau- und Konstruktionsmaterialien in Zürich, für welche dieselbe auf Wunsch des Präsidenten und Vorsitzenden der Sektion II, Herrn Prof. L. von Tetmajer, dem ich für die gefällige Ueberlassung des Satzes für diese Broschüre zu lebhaftem Danke verpflichtet bin, gelegentlich ihrer am 10. bis 12. September d. J. stattgehabten Versammlung angefertigt wurde.

Dieselbe will die bisher gebräuchlichsten, ganz allgemeinen, analytischen Untersuchungsmethoden für Fette und Oele in Bezug auf die Verwendbarkeit für Leinöl- und Firnis-Untersuchungen kritisch beleuchten und an der Hand eingehender Tabellen unter Berücksichtigung der vom Verfasser bereits in Zeitschrift für analytische Chemie 1895, Heft 3 und 9 erschienenen Abhandlungen Vorschläge zur einheitlichen Untersuchung dieser Materialien geben.

Leider sind bei dieser Kundgebung zwei sehr wertvolle Arbeiten der auf dem Gebiete der Fett- und Oel-Untersuchung ganz besonders hervorragend thätigen Forscher, der Herren Prof. Benedikt und Dr. Holde übersehen worden, so dass dieselben erst in diesem Separatabdruck Erwähnung finden konnten.

Durch diese Arbeiten ist nur von neuem bestätigt, dass mit den von mir der internationalen Konferenz vorgeschlagenen Untersuchungsmethoden Resultate erzielt werden, welche für die Praxis vollständig ausreichend sind.

Ich habe die Ueberzeugung, dass alle diejenigen, die sich jemals, sei es auch nur vorübergehend, mit der Untersuchung oben genannter Materialien zu beschäftigen haben, wie auch diejenigen, die diese Materialien verarbeiten und verbrauchen, in dem vorliegen, den Werkchen manches Interessante und Lehrreiche finden werden.

— IV —

Ist es dieser kleinen Broschüre möglich, die Frage der Leinöl- und Firnis-Untersuchung klären und lösen zu helfen und hierdurch nicht nur jene unverantwortlichen Fälschungen aufzudecken, sondern auch abschreckend zu wirken und sie zu verhindern, so wäre ihr Zweck erreicht.

Wenn in dieser Ausarbeitung auch manche schöne Arbeit über die Fett- und Oel-Untersuchung scheinbar entwertet sein sollte, so bitte ich immer zu bedenken, dass es sich hier nur ganz speciell um die Untersuchung von Leinöl und Firnis handelt.

Möge denn das Werkchen dieselbe rücksichtsvolle Beurteilung erfahren, die meinen früheren Ausführungen über denselben Gegenstand zu Teil wurde und sich der Kreis seiner Freunde immer mehr vergrössern.

Gerne nehme ich noch Veranlassung, der Verlagsbuchhandlung für die äusserst sorgfältige Ausstattung dieser kleinen Arbeit anerkennenden Dank zu sagen.

Kiel, im September 1895.

H. Amsel.

Inhalt.

	Seite
Leinöl	1
Leinölfirnis im Allgemeinen	1
« nach Blenkinsop	2
« nach Thorne und die Brin's-Oxygen-Company	2
« nach Dr. Graf und Co.	2
« nach Andés	3
Pseudo-Leinölfirnis nach A. Sommer	3
Untersuchungsmethoden.	
Spezifisches Gewicht	5
Hehnersche Zahl	6
Reichertsche Zahl	6
Desgl. nach Wollny	7
Köttstorfersche Zahl	8
« « nach Mayer	9
« « nach Becker	9
« « nach Ilhiney	9
Hübelsche Jodzahl	10
« « nach Holde	11
« « nach Fabrion	12
« « nach E. Dietrich	13
« « nach Gantter	14
« « nach Schlagdenhauffen und Braun	14
« « nach Ephraim	15
Jodquecksilberlösung nach Wellmanns	15
Bromabsorption nach Fleury	16
« nach Hehner	16
Barytzahl nach König und Hart	17
Oxyfettsäuren nach Fabrion	19
Liquoskop nach Klas Sonden	21
Polarisation nach Filsinger	21
Nachweis von Harzöl nach Coreil	23
Trockenfähigkeit nach Amsel	24
Wasser-Reaktion nach Amsel	25

— VI —

Nachweis von Harz- und Mineralöl nach Amsel	25
Alkohol Lösliches nach Amsel	31
Doppelt gekochter Leinölfirnis und Harzseifenfirnis, Unterscheidung der- selben nach Amsel	32
Leinölfirnis von Dr. Landolt & Cie., Zofingen.	35
Nachweis von Mineralöl nach Benedikt und Holde	35
Antrag des Verfassers an die Konferenz	38



Ueber Leinöl und Leinölfirnis sowie die Methoden zur Untersuchung derselben.

Unter Leinöl verstehen wir das durch kalte oder heisse Pressung bzw. durch Extraktion mit Lösungsmitteln aus den Samen des Leines oder Flachses, *linum usitatissimum*, gewonnene Oel, das bis zu 35% darin enthalten ist. Während nun das durch kalte Pressung erhaltene Produkt fast ausschliesslich für Speisewecke Verwendung findet, hat das auf heissem Wege oder noch mehr das mittelst Extraktion gewonnene Präparat in der Technik eine kaum geahnte Bedeutung erlangt.

Um das letztere für die technischen Zwecke brauchbar zu machen, muss das Oel alsdann einer längeren Raffination¹⁾ unterzogen werden, indem man dasselbe in Bottichen 1—2 Jahre der Ruhe überlässt und alle 3 Monate den geklärten Teil des Oeles in einen frischen Bottich abzieht, wodurch demselben eine Menge wässeriger, schleimiger Substanzen entzogen werden, welche unter dem Namen Leinölsatz noch in Seifenfabriken behufs Verarbeitung auf Seife Verwendung finden können.

Ein reines, brauchbares, d. h. gut abgelagertes, sogenanntes Maler-Leinöl muss nach meiner Erfahrung auf dünnen Glasplättchen aufgestrichen, ohne Zugabe von Siccativ innerhalb 3 Tagen hart trocken sein.

Leinölfirnis ist nun ein aus dem Leinöl hergestelltes Produkt, das ursprünglich durch entsprechend langes Kochen des Leinöls erhalten wurde.²⁾ Diese Methode wurde später dahin abgeändert, dass man den trocknenden Oelen vor dem Kochen, zur leichteren Firnisbildung Bleipräparate zusetzte; leider führten derartige Bleifirnisse zu wiederholten Klagen, indem dieselben zu Zinkweiss-Anstrichen verwendet und der Einwirkung sich entwickelnden Schwefelwasserstoffes ausgesetzt, infolge ihres Bleigehaltes leicht schwarz wurden. In den letzten Jahrzehnten ist man denn auch

¹⁾ De Negri u. Febris: Die Oele, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1894, 5.

²⁾ Julius Friedländer: Die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Firnisfabrikation. Chem. Ztg. 1892, 66, 1199.

zu der Erfahrung gelangt, dass mit andern Metallverbindungen, wie Manganoxydul, Manganoxydulhydrat, Manganoxyd, Manganoxydhydrat, Mangansuperoxyd, Kaliumpermanganat und vornehmlich auch Manganborat die Firnisbildung ebenso gut, wenn nicht gar besser beschleunigt wird.

Da das Kochen der Firnisse eine Operation ist, die viel Aufmerksamkeit erfordert und, trotz der in neuester Zeit vortrefflich konstruierten Kochapparate, bei unvorsichtiger Arbeit nicht nur die ganze Quantität des auf einen Sud zu verarbeitenden Oeles verloren geht, sondern auch durch ein Uebersteigen des erhitzten Oeles nicht selten eine Feuersbrunst entstehen kann, so hat man in neuerer Zeit immer mehr Mittel und Wege ersonnen, um auf einfachere und weniger gefahrvolle Weise ein gleich gutes Produkt herstellen zu können.

Blenkinsop¹⁾ behandelt das Leinöl zunächst mit einer Manganseife oder einer anderen, ähnlichen Manganverbindung und dann mit einem Strome von Luft oder Sauerstoff mit oder ohne Einwirkung der Hitze.

Thorne und die Brin's-Oxygen-Company²⁾ erreichen denselben Zweck durch Behandlung der fetten Oele mit Sauerstoff in einem mit Mischvorrichtung versehenen und mit Dampf geheizten Apparat.

Dr. Graf und Co., Berlin³⁾ stellen ein sogenanntes Ozonöl dar, indem sie Ozon in das Oel leiten, welches von letzterem absorbiert wird. Von derselben Firma wird nach Julius Friedländer⁴⁾ ein dreifach gekochter, ozonisierter Leinölfirnis in den Handel gebracht, der durch dreimaliges Aufkochen von Leinöl in geschlossenem Kessel mittelst Dampf von 3,5 Atm. Druck bei Zuleitung von feinen Luftstrahlen und unter fortwährendem Umrühren während je vierstündigem Kochen dargestellt wird. Das gekochte Oel wird alsdann in Firnistonnen gefüllt und bei mittlerer Temperatur das unmittelbar entwickelte Ozon durch Siebrohre eingeleitet.

Nach meinen Erfahrungen halte ich den nach Andés⁵⁾ Angaben bereiteten alten Leinölfirnis durch Kochen von abgelagertem Lein-

¹⁾ Chem. Ztg. 1892, 16, 115.

²⁾ Chem. Ztg. 1891, 15, 672. ³⁾ Chem. Ztg. 1891, 15, 672. ⁴⁾ Chem. Ztg. 1892, 66, 1199.

⁵⁾ Andés, Lack- und Firnisfabrikation.

öl bei einer nicht unter 132° betragenden Temperatur unter Hinzufügung von Sauerstoff oder leicht Sauerstoff abgebenden Metalloxyden für den besten. Namentlich möchte ich hier schon die Aufmerksamkeit auf die weiter unten näher ausgesprochene Befürchtung über den sogenannten Harzseifenfirnis lenken und übertriebenen Hoffnungen vorbeugen; ist doch mit Hülfe dieser Anwendung auch manchem unreellen Wettbewerb Thür und Thor geöffnet.

Andés glaubt allerdings nach einer mir persönlich gemachten Mitteilung, dass bei der eminenten Eigenschaft des harzsauren Mangans, Leinöl trocknend zu machen, die Industrie dieses Produkt nicht mehr entbehren kann; allerdings dürfte nach Ansicht Andés der Gehalt an harzsauren Metalloxyden im Firnis 1,5% nicht übersteigen.

Nachdem ich mich nun länger, als ich es gewollt habe, bei der Firnisbereitung aufgehalten habe, sei es mir gestattet, hier auch schliesslich noch eines neuen Oeles, eines Pseudo-Leinölfirnisses zu gedenken, das von A. Sommer¹⁾ Professor an der Universität in San Franzisko hergestellt wird und zwar durch Sulfochlorierung eines Gemisches von Thran und Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzin in möglichst kaltem Zustande. Um das Gemisch von der durch die Reaktion gebildeten Säure zu befreien, wird zunächst trockene Luft durch dasselbe geblasen, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen und darauf Terpentinöl zu dem Präparate hinzugefügt.

Soll speziell ein sehr schnelltrocknendes Oel erhalten werden, so wird dem Präparate eine in Leinöl gelöste Manganseife beige-mischt. Zur Verwertung²⁾ obiger Erfindung soll sich in San Franzisko bereits eine Aktiengesellschaft „American-Linoleum-Company“ gebildet haben, während eine zweite Fabrik in Boston errichtet werden soll.

Eine ernstliche Konkurrenz dürfen unsere Firnisfabrikanten wohl von diesem neuen Oel kaum befürchten.

Dass aber ein derartig überall in grossen Mengen verbrauchtes Produkt, wie das Leinöl und der aus demselben auf die eine oder andere Weise hergestellte Firnis groben Verfälschungen

¹⁾ Chem. Ztg. 1891, 61, 1058.

²⁾ Techn. Mitteilungen f. Malerei. 1891, 8, 53.

unterliegt, darf kaum Wunder nehmen und mag es mir hier gestattet sein, eine Reihe der gebräuchlichsten Untersuchungsmethoden des Kürzeren zu besprechen. Leider lassen dieselben alle noch vieles zu wünschen übrig und dürfen auf Genauigkeit keinen allzu hohen Anspruch machen, was auch am besten daraus erhellt, dass immer von neuem wieder namhafte Gelehrte sich mit dieser Frage beschäftigt haben, dass immer neue Vorschläge zur Untersuchung dieser Materialien gemacht und ältere Untersuchungsmethoden durch häufige Verbesserungen auf der Höhe der Zeit zu erhalten versucht worden sind.

Nach dem bekannten, vorzüglichen Handbuche von Dr. Benedikt „Analyse der Fette und Wachsarten“ werden bei der Untersuchung von Oelen nachfolgende Bestimmungen zur Ausführung gebracht:

Spezifisches Gewicht,

Hehnersche Zahl,

Reichertsche Zahl,

Köttstorfersche Zahl,

Hübelsche Jodzahl sowohl des Oeles, als auch der freien Fettsäure,

Erstarrungspunkt des Fettes,

Schmelzpunkt der Fettsäuren,

Erstarrungspunkt der Fettsäuren,

von denen namentlich die Hübelsche Jodzahl in den letzten Jahren grossen Veränderungen unterworfen wurde. Mehr neueren Datums sind dann die Bestimmung

der Oxyfettsäure ¹⁾,

der Baryumzahl ²⁾,

der Polarisierung ³⁾,

der Refraktion ⁴⁾, sowie

der Verseifungszahl unter Beobachtung der von Amsel angegebenen Erscheinung bei Hinzufügung von Wasser zur alkoholischen Seifenlösung ⁵⁾.

Schliesslich sei hier auch noch die schöne Arbeit von Dr. J. Klimont ⁶⁾ bezüglich der Terebenthenzahl erwähnt, wenngleich

¹⁾ W. Fahrion, Zeitschrift für angew. Chemie 1891, 540; 1892, 171.

²⁾ König und Hart, Zeitschrift für analyt. Chemie 1891, 292.

³⁾ A. Aignan, Compt. rend. 110, 1273.

F. Filsinger, Chem. Ztg. 1894, 53, 1005; 1894, 95, 1867.

⁴⁾ Klas Sonden, Zeitschrift für analyt. Chemie 1891, 196.

⁵⁾ H. Amsel, Zeitschrift für angew. Chemie 1895, 3, 73; 1895, 9, 262.

⁶⁾ J. Klimont, Chem. Ztg. 1894, 35, 641; 1894, 37, 672.

dieselbe weniger für fette Oele als vielmehr für ätherische Oele bestimmt ist.

Während ich nun auf die letzteren später des längeren zurückkommen werde, will ich zunächst die oben einzeln angeführten Untersuchungsmethoden kurz besprechen und gleich bemerken, dass bei der Untersuchung dieser Präparate das Hauptgewicht nur auf den Nachweis von Harzöl und Mineralöl, als die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel zu legen sein wird.

1. *Das Spezifische Gewicht.* Dasselbe wird in der bekannten Weise mittelst Pyknometer bei 15° C bestimmt; die Ausführung dieser Operation mit Aräometer nach Fischer resp. mit der Westphalschen Wage halte ich nicht für genügend genau.

Auf diese Weise ist dasselbe nach Benedikts Angaben, wie aus nachstehender Tabelle (s. nächste Seite) ersichtlich, gefunden worden.

Ein von mir bei meinen weiter unten näher beschriebenen Versuchen benutztes dickes Harzöl zeigte bei 15° C ein spezif. Gewicht von 1,0176!

Beim Vergleich dieser oben angeführten Oele, welche nach Benedikt hauptsächlich zur Verfälschung von Leinöl benutzt werden, wird man leicht erkennen können, dass mit der Bestimmung des spezif. Gewichtes nur sehr wenig erreicht wird, da mit Ausnahme der Rüböle eigentlich kaum ein greifbarer Unterschied vorhanden ist. Rüböl dagegen dürfte auch nur schwer als Verfälschungsmittel von Leinöl zur Verwendung kommen.

	Leinöl	Hanföl	Rüböl	Lein-dotteröl	Thran	Harzöl	Mineral-öl
Spez. Gew. n. Schübler	0,9347	0,9255	0,9112	0,9228	0,922	0,96	0,850
nach Allen	0,930 — 0,935	0,925 — 0,931	0,914 — 0,917	0,9329	bis	bis	bis
n. Souchère	0,9325	0,9276	0,9151	—	0,927	0,99	0,920

Im Uebrigen steht der Ausführung dieser Untersuchung noch der Uebelstand im Wege, dass die zur Untersuchung eingesandten Proben recht häufig nur so klein bemessen sind, dass sich die Ausführung des spezif. Gewichtes von selbst verbietet.

2. *Hehnersche Zahl*. Hierunter verstehen wir die Ausbeute an unlöslicher Fettsäure, welche 100 Teile Oel liefern können. Die Ausführung erfolgt nach einer der bekannten Methoden von Hehner¹⁾, indem man 3 bis 4 gr Fett resp. Oel mit 50 ccm Alkohol übergiesst, 1—2 gr Aetzkali hinzufügt und nun auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erwärmt, bis sich das Oel gelöst hat. Die klare Seifenlösung wird dann bis zur Syrupdicke verdampft, in 150 ccm Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Oel an der Oberfläche gesammelt haben, filtriert durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filterchen von sehr dichtem Papier und wäscht, indem man anfangs das Filter zur Hälfte mit heissem Wasser anfüllt, später mit siedendem Wasser nach, bis Lackmustinktur nicht mehr gerötet wird.

Nach Fleischmann und Vieth²⁾ soll die Auswaschung so lange vorgenommen werden, bis die äusserst schwach saure Reaktion, die 5 ccm des Filtrates geben, sich nicht mehr vermindert.

Andere Methoden resp. Verbesserungen sind von Dalican³⁾, Hager⁴⁾ und West-Knights⁵⁾ vorgeschlagen worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, zumal dieselben sich nur wenig eingebürgert haben.

Im Allgemeinen ist die Hehnersche Zahl durch die Reichertsche fast vollständig verdrängt worden; von den hier in Betracht kommenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Rüböl, Leindotteröl, Thran, Harzöl und Mineralöl) habe ich in der mir zur Verfügung stehenden Litteratur nur eine Angabe derselben für Rüböl zu 95 gefunden.

3. *Reichertsche Zahl*. Dieselbe bezeichnet die Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge, welche zur Neutralisation der aus 2,5 gr Fett gewonnenen, flüchtigen Fettsäuren notwendig sind. Diese ursprünglich von Reichert⁶⁾ herrührende Methode ist später von Meissl⁷⁾ bearbeitet worden. Nach letzterem wird dieselbe, wie folgt, aus-

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, 1877, 16, 145.

²⁾ Ibid.

³⁾ Moniteur scientif. 12, 989.

⁴⁾ Pharm. Central-Blatt, 9. Band.

⁵⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, 1881, 20, 466.

⁶⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, 1879, 18, 68.

⁷⁾ Dinglers polyt. Journal, 233, 229.

geführt: 5 gr geschmolzenes und filtriertes Fett werden in einem Kölbchen von ca. 200 ccm Inhalt mit ca. 2 gr festem Aetzkali und 50 ccm 70prozentigen Alkohols unter Schütteln auf dem Wasserbade, bis zur vollständigen Verflüchtigung des Alkohols eingedampft, der dicke Seifenbrei in 100 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Schwefelsäure (1:10) versetzt und nach Zugabe einiger hanfkerngrosser Bimsteinstücke durch ein mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung stehendes Rohr destilliert. Man fängt 110 ccm des Destillats in einem kubisierten Kolben auf, filtriert 100 ccm ab und titriert unter Zusatz von Lackmuskur mit $\frac{1}{10}$ Normalalkali, bis sich die blaue Farbe auch nach längerem Stehen nicht mehr verändert. Die Anzahl der verbrauchten ccm ist mit $\frac{11}{10}$ zu multiplizieren.

Rudolf Wollny¹⁾ fand, dass bei der Ausführung dieser Bestimmung nach der angegebenen Methode von Meissl eine Reihe Fehlerquellen gegeben sind, indem einmal von dem überschüssig hinzugefügten Alkali Kohlensäure gebunden und nachher mit der flüchtigen Fettsäure in das Destillat gelange und titriert werde, zum anderen in der Aetherbildung, welche beim Verseifen mit alkoholischem Kali eintritt, begründet ist etc.

Zur Vermeidung aller dieser Fehler bringt Wollny nachstehende Ausführung in Vorschlag:²⁾

„5 gr ausgeschmolzenes vom Bodensatz abgegossenes und klar filtriertes Fett werden in einem Kolben von 300 ccm Inhalt (runde Form, Halslänge 7—8 cm, Halsweite 2 cm) genau abgewogen, 2 ccm 50prozentige Natronlauge, welche unter Kohlensäure-Abschluss bewahrt und abgemessen wird und 10 ccm Alkohol von 96 Volum-Prozent hinzugefügt und die Mischung am Rückflusskühler unter zeitweiliger Bewegung des Kolbens im siedenden Wasserbade eine Viertelstunde lang erwärmt. Dann wird der Alkohol aus geschlossenem Kolben abdestilliert, wobei der letztere mindestens eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade liegen muss, und darauf mittelst Pipette 100 ccm destilliertes Wasser in den Kolben eingefüllt, welcher darnach gegen Kohlensäurezutritt geschützt noch eine Viertelstunde lang im Wasserbade liegen bleibt, so dass die Seife vollständig aufgelöst ist. Die klare

¹⁾ Milch-Ztg. 1887, No. 32 bis No. 35.

²⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie, 1889, 722.

Seifenlösung wird darauf sofort und kochendheiss mit 40 ccm Schwefelsäure (25 ccm englische Schwefelsäure auf 1 Liter Wasser) und zwei erbsengrossen Bimsteinstückchen versetzt und der Kolben sofort mit dem Kühler verbunden. Zur Verbindung des Kolbens mit dem Kühler dient ein 0,7 cm weites Glasrohr, welches 1 cm über dem Kork zu einer Kugel von 2—2,5 cm Durchmesser aufgeblasen und unmittelbar darauf in stumpfem Winkel nach oben umgebogen ist, dann ca. 5 cm lang in dieser Richtung verläuft und nochmals in stumpfem Winkel schräg nach unten umgebogen ist. Mit dem Kühler wird es mittelst eines nicht zu engen Kautschukschlauches verbunden. Ist dies geschehen, so wird die Mischung im Kolben zunächst durch eine ganz kleine Flamme so lange ohne Kochen erwärmt, bis die unlöslichen Fettsäuren zu einer durchsichtigen, klaren Masse geschmolzen sind; darauf werden innerhalb einer Stunde genau 110 ccm in einem Messkolben abdestilliert, das Destillat durch Schütteln gemischt und dann 100 ccm in einen Messkolben abfiltriert. Aus letzterem werden sie in ein Becherglas gegossen, 1 ccm Phenolphthaleinlösung (0,5 gr auf 1 l 50 prozentigen Alkohol) zugefügt und mit Zehntelnormalbarytlauge titriert. Von den dabei verbrauchten und mit 1,1 multiplizierten Anzahl ccm ist diejenige Zahl abzuziehen, welche bei einem genau ebenso ausgeführten blinden Versuch ohne Fett sich ergeben hat und welche nicht mehr als 0,33 betragen darf.“

Diese Methode ist nachher von verschiedenen Seiten, teils für, teils gegen, wie z. B. O. Schweissinger ¹⁾, W. von Raumer ²⁾, Felix Goldmann ³⁾, Rudolf Sendtner ⁴⁾, B. Röse ⁵⁾ etc. kritisiert worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden darf, zumal diese Methode eigentlich nur eine Bedeutung für Margarinennachweis in Kuhbutter besitzt, während dieselbe für Leinöl-Untersuchungen nur sehr untergeordneten Wert hat. Ich glaubte dieselbe jedoch der Vollständigkeit wegen nicht übergehen zu dürfen.

4. Köttstorfer'sche Zahl. Dieselbe giebt die Anzahl mgr Kalihydrat an, welche notwendig wird, um 1 gr Oel vollständig zu verseifen. Die Ausführung nach Köttstorfer ⁶⁾ wird in der Weise

¹⁾ Pharm. Centralhalle, 28, 324.

²⁾ Archiv für Hygiene. 8, 407.

³⁾ Chem.-Ztg., 1888, 183.

⁴⁾ Archiv für Hygiene, 8, 324.

⁵⁾ Zeitschrift für angew. Chemie, 1889, 30.

⁶⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1879, 18, 199.

vorgenommen, dass 1 bis 2 gr des Oeles in einem ca. 70 ccm fassenden Becherglase, das am besten mit einem Uhrglase bedeckt wird, mit 25 ccm einer vorher genau eingestellten, ca. $\frac{1}{2}$ normalen Kalilauge auf einem lebhaft kochenden Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt, öfters mit einem Glasstabe umgerührt und dann das bei der Verseifung nicht an Fettsäure gebundene Alkali nach Zusatz von 1 ccm weingeistiger Phenolphthaleinlösung mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure zurücktitriert wird. Die Differenz zwischen der angewandten und der durch Zurücktitrieren gefundenen Anzahl mgr Kalihydrat wird auf 1 gr Fett umgerechnet und als Köttstorfer'sche oder auch kurzweg Verseifungszahl angegeben.

Nach Leopold Mayer muss man darauf achten, das man die alkoholische Kalilauge immer bei derselben Temperatur abmisst, aus welchem Grunde Valenta die Lauge vor dem Titrieren durch Einstellen in kaltes Wasser auf 15°C bringt.

Becker¹⁾ glaubt statt der alkoholischen $\frac{1}{2}$ Normallauge, wässrige $\frac{1}{4}$ Normallauge in Vorschlag zu bringen und dann 1—2 gr Oel mit 10 ccm Normalkalilauge und 50 ccm käuflichem absoluten Alkohol zu verseifen.

Zur Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl bei dunkelgefarbten Substanzen empfiehlt Parker C. Mc. Ilhiney²⁾ nach dem völligen Verseifen der Probe eine halbe Stunde Kohlensäure einzuleiten, wodurch das überschüssige Kali als kohlen-saures Kali ausgefällt wird. Die hiervon abfiltrirte neutrale Lösung der Fettseife wird mit einer Lösung von Chlorammonium versetzt und das auf diese Weise entwickelte Ammoniak in titrierte Säure überdestilliert.

Die Methode ist etwas umständlich, bietet aber sonst immerhin manche Annehmlichkeiten.

Ich lasse auch hier eine Zusammenstellung der Köttstorfer'schen Zahl in den hier in Betracht kommenden Oelen folgen:

	Leinöl	Hanföl	Rüböl	Lein-dotteröl	Thran	Harzöl	Mineral-öl
Köttstorfer-Zahl	189—195	193	178,7	—	171—189	13,5—63	0

¹⁾ Korresp.-Blatt d. Ver. analyt. Chemiker. 57.

²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 1894, 16, 408 u. Chem. Ztg. Repert. 1894, 18, 198.

Aus vorstehender Tabelle ist ersichtlich, dass sich mit Hilfe der Verseifungszahl eine Verfälschung des Leinöls mit Harz- und Mineralöl unschwer erkennen lässt.

5. Hübl'sche Jodzahl.¹⁾ Dieselbe giebt die Menge Jod in gr an, welche 100 gr Oel aufzunehmen im Stande sind.

Die Ausführung derselben erfolgte nach Benedikt in der Weise, dass man von trocknenden Oelen 0,2—0,3 gr, von nicht trocknenden Oelen 0,3—0,4 gr in eine ca. 200 ccm fassende, mit gut eingeriebenem Glasstopfen versehene Flasche bringt, in ca. 10 ccm Chloroform löst und 20 ccm einer Jodlösung (25 gr Jod + 30 gr Quecksilberchlorid in 1000 ccm 95prozentigen Alkohols) zufließen lässt. Tritt binnen kurzer Zeit Entfärbung ein, so werden noch 5 bis 10 ccm Jodlösung zufließen gelassen u. s. f.; die Jodmenge muss so gross sein, dass 1½ bis 2 Stunden die Flüssigkeit noch stark braun erscheint. Nach dieser Zeit ist die Jodabsorption als beendet zu betrachten und kann das nicht verbrauchte Jod mit Natriumthiosulfatlösung (ca. 24 gr im Liter und vorher genau eingestellt) zurücktitriert werden, nachdem man zur Lösung des Jods 10—15 ccm einer 10prozentigen Jodkaliumlösung und 150 ccm Wasser hinzugefügt hat.

In dem bereits des öftern erwähnten Werke von Benedikt finden wir dann die Jodzahl, wie folgt, angegeben:

	Leinöl	Hanföl	Rüböl	Lein-dotteröl	Thran	Harzöl	Mineral-öl
Jodzahl	155—158	143	100—103	—	120—141	43—48	bis zu 14

Von allen hier erwähnten, verschiedenen Untersuchungsmethoden ist nun die Bestimmung der Jodzahl die beste, indem die ziemlich bedeutenden Unterschiede der einzelnen Zahlen unter einander auch eine geringere Verunreinigung konstatieren lassen; leider lässt aber die Ausführung selbst sehr viel zu wünschen übrig, wie denn auch die ursprüngliche Methode schon sehr oft verbessert worden ist, so dass nach dem heutigen Stande der Ausführung die Jodzahl für Leinöl z. B. zu 185 statt wie früher zu 158 angegeben wird.

¹⁾ Dingl. polyt. Journal, 253, 281.

Bezüglich der Jodzählbestimmungen liegen eine ganze Reihe schöner Arbeiten vor, wie von Holde¹⁾, welcher zu ermitteln versuchte, 1) bei welchem Ueberschusse von Jodlösung die erhaltenen Jodzahlen bei gleicher Konzentration konstant werden; 2) wie gross die bei gleichen oder annähernd gleichen Jodüberschüssen mit verschiedenen konzentrierten Jodlösungen erhaltene Jodzahlen, bzw. die Abweichungen der letzteren unter einander sind; 3) wie die Versuchsausführung angeordnet werden muss, damit die Methode in den Händen verschiedener Beobachter bei gleichen Oelen unter allen Umständen hinreichende Uebereinstimmung der Jodzahl und die möglichst genaue Feststellung des Jodaufnahmevermögens giebt.

Die von Holde angestellten Versuche führten schliesslich dazu, folgenden Prüfungsgang²⁾ für die Feststellung einer hinreichend zuverlässigen Jodzahl aufzustellen:

Man wiegt von nichttrocknenden Oelen etwa 0,2 gr ab und löst das Oel in einer Glasflasche von etwa 300 ccm Inhalt in 18—20 ccm Chloroform. Hierauf setzt man bei nichttrocknenden Oelen 50 ccm einer nicht mehr als 14 Tage alten Jodlösung, bei trocknenden Oelen 60 ccm einer höchstens 8 Tage alten Jodlösung hinzu. Von jedem Oel werden 2 Proben angesetzt und ca. 2 Stunden der Einwirkung der Jodlösung ausgesetzt. — Zu Anfang des Versuchs titriert man 50 ccm der Jodlösung mit der Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister und 40 ccm 10% Jodkaliumlösung in einer Flasche mit gut eingesetztem Stopfen und lässt gleichzeitig in eine zweite gut verschliessbare Flasche 50 ccm der Jodlösung ab, welche erst am Schlusse titriert werden. Das Mittel beider Versuche giebt den wirklichen Jodgehalt. Nach Verlauf zweier Stunden wird das nicht absorbierte Jod in der Mischung von Oel, Chloroform und Jodlösung mit Natriumthiosulfat nach vorherigem Zusatz von 40, bzw. 50 ccm 10% Jodkaliumlösung bei trocknenden Oelen unter tüchtigem Umschütteln und nach Hinzufügung von etwa 120 ccm Wasser zurücktitriert. Aus der Menge der verbrauchten Natriumthiosulfatlösung wird unter Berücksichtigung des zuletzt festgestellten Titors der Jodlösung die verbrauchte Jodmenge berechnet. Wenn die Chloro-

¹⁾ Mitteil. a. d. Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, 1891. 9, 81.

²⁾ Chem. Ztg. Repert. 1891, 21, 228.

formlösung des Oeles während des Stehens trübe geworden ist, so muss man einige ccm Chloroform zur Klärung hinzufügen.

Nach dieser Methode wurden folgende Jodzahlen ermittelt:

	Leinöl	Hanföl	Rüböl (roh)	Rüböl (raffin.)
Jodzahl	172—180	175—176	100—108	100—107

Die nächste Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Dr. W. Fahrion¹⁾ her, der auf Grund vielfacher Versuche dahin kommt, sowohl die alkoholische Jod- als auch die alkoholische Sublimatlösung getrennt aufzuheben und bei Ausführung der Bestimmung der Chloroformlösung zuerst die Sublimat- und dann die Jodlösung hinzuzufügen.

Bezüglich der Titerstellung der Jodlösung empfiehlt Fahrion, statt wie Holde das arithmetische Mittel zwischen einer zu Anfang und zu Ende der Bestimmung ausgeführten Titration zu nehmen, nur einen blinden Versuch ohne Oel auszuführen, zumal man häufig ein Chloroform bekommt, das sich gegen Jodlösung nicht ganz indifferent verhält.

Schliesslich glaubt Fahrion auch die Anwendung von Stärkelösung als Indikator als überflüssig zu erklären, ein Vorschlag, dessen Priorität nach F.'s eigenen Angaben übrigens E. Pflüger gebührt, der sogar so weit ging und behauptete, dass der Zusatz von Stärke eine Fehlerquelle dadurch bedinge, dass dieselbe meist Eiweiss enthalte, welches Jod frei macht. Ich habe allerdings auch stets gefunden, dass die, wenn auch gerade nicht hinderliche Stärkelösung sehr gut fortfallen kann.

Zur Einstellung der Thiosulfatlösung bediente sich Fahrion der Volhard'schen Methode, die auch in unserem Institute bisher beibehalten worden ist. Zu diesem Zweck misst man in eine Stöpselflasche von ca. 300 ccm 10 ccm 10% Jodkaliumlösung, 5 ccm gewöhnliche, verdünnte Salzsäure, 20 ccm Kaliumbichromatlösung (3,874 gr reinstes, trockenes Salz in 1 Lit. Wasser) und 150 ccm Wasser ab. Die gut durchgeschüttelte rote Flüssigkeit enthält genau 0,2 gr freies Jod, das mit der Thiosulfatlösung titriert wird. Wegen des Gehaltes von Chromoxyd ist das Ende der Re-

¹⁾ Chem. Ztg. 1891, 98, 1791.

aktion nicht durch Farblosigkeit, sondern durch eine schwach-blau-grüne Farbe der Lösung bezeichnet. Auch hier ist der Farbumschlag ein sehr deutlicher, der einen Zusatz von Stärkelösung völlig unnötig erscheinen lässt.

Mit der so eingestellten Thiosulfatlösung wird nun der Titer der Jodlösung ermittelt. Zu diesem Zwecke misst man in die Stöpselflasche 10 ccm Sublimat- und 10 ccm Jodlösung, schüttelt um, setzt 20 ccm Jodkaliumlösung und 150 ccm Wasser zu und titriert unter kräftigem Umschütteln mit der Thiosulfatlösung bis zur Farblosigkeit. Durch einfache Rechnung wird die Menge freies Jod in mgr, welche in 1 ccm der Jodlösung enthalten sind, erhalten.

Nach E. Dietrich¹⁾ ist es allerdings aus Sparsamkeitsrücksicht ratsam, die Sublimat- und die Jodlösung getrennt aufzubewahren, nicht aber sind beide Lösungen erst beim Gebrauch zu mischen, weil der Titer der Lösung gerade in den ersten 24 Stunden ziemlich rasch abnimmt, eine Ansicht, die von Benedikt²⁾ vollständig vertreten wird. Dietrich bewahrt daher beide Lösungen schon des Längeren getrennt auf, und mischt nur jedesmal so viel, als in einigen Tagen verbraucht wird. Die Mischung wird aber stets erst nach 24 Stunden in Gebrauch genommen. Benedikt will dieselben wenigstens 2—3 Tage vorher vereinigt wissen.

Es folgen dann ausführliche Arbeiten von Holde³⁾ und Fahrion⁴⁾, welche sich im wesentlichen mit demselben Gegenstand beschäftigen, nur glaubt der Eine dem Hinzufügen von Stärkelösung nochmals das Wort reden zu müssen, während der Andere dieses thatsächlich nicht für nötig hält und die ganze Titereinstellung noch einmal des Längeren berichtet und Versuchsreihen anführt.

Wesentlich ganz anderer Natur sind die Arbeiten von F. Gantter, welche derselbe in zwei längeren Abhandlungen „Zur Jodadditionsmethode“⁵⁾ und „Eine neue Methode zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten und Oelen“⁶⁾ veröffentlicht und in denen

¹⁾ Chem. Ztg. 1892, 21, 244 und Helfenberger Annalen für 1891.

²⁾ Chem. Ztg. 1892, 38, 651.

³⁾ Chem. Ztg. 1892, 65, 1176.

⁴⁾ Chem. Ztg. 1892, 80, 1472.

⁵⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1893, 178.

⁶⁾ Zeitschrift f. analyt. Chem. 1893, 181.

nachgewiesen wird, dass die Menge des absorbierten Jods darum verschieden ist, je nachdem mehr oder weniger Quecksilberchlorid hinzugesetzt wurde. Bei diesen Versuchen wurde z. B. gefunden, dass

100 mgr Leinöl absorbieren von 600 mgr Jod nach Zusatz von			
0 mgr HgCl_2	85,3 mgr Jod, also	85,3 Jodzahl	
250 „ „	156,4 „ „ „	156,4 „	
500 „ „	173,6 „ „ „	173,6 „	
1000 „ „	188,4 „ „ „	188,4 „	

Diese Versuchsreihe zeigt deutlich, dass auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Jod die Menge des absorbierten Jods abhängig ist von der Menge des zugesetzten Quecksilberchlorids.

Da nun aber die Einwirkung von alkoholischer Jodlösung mit Ausschluss von Quecksilberchlorid auf in Chloroform gelöste Fette nur sehr langsam erfolgt und keine übereinstimmende Endzahlen erhalten werden, so kommt Gantter nach vielfachen Versuchen und längerer Beobachtung zu dem Vorschlage, die Bestimmung der Jodzahl in der Weise vorzunehmen, dass man in eine titrierte Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff eine gewogene Menge Fett resp. Oel löst, die Lösung 50 Stunden stehen lässt und dann den Titer der Jodlösung bestimmt. Aus dem Titer der Jodlösung vor und nach der Einwirkung des Oeles berechnet sich dann die Jodzahl. Zur Ausführung dieser Methode sind dann erforderlich:

1. Normaljodlösung: 10 gr Jod gelöst in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

2. Normalthiosulfatlösung: 19,528 gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gelöst in 1000 ccm Wasser.

Gantter drückt die Jodzahl durch die mgr Jod aus, welche von 100 mgr Fett resp. Oel absorbiert werden (die Jodzahl selbst bleibt also dieselbe) und erhält als solche für Leinöl 76,2.

Ob diese Methode weiteren Eingang in analytische Kreise gefunden hat, scheint bezweifelt werden zu müssen; ich selbst habe wenigstens in meiner Praxis hierüber weiter nichts empfehlendes gehört.

Schlagdenhauffen und Braun¹⁾ haben Versuche angestellt,

¹⁾ Journ. Pharm. Chem. 1891, 23, 493 und Chem. Ztg. Repert. 1891, 14, 152.

um zu konstatieren, ob bei dem Hübl'schen Jodaufnahme-Verfahren das Quecksilberchlorid entbehrt werden kann, wie bei der Absorption durch Brom, zu welchem Zwecke sie Oel und Jod aufeinander einwirken liessen bei Gegenwart von Quecksilberchlorid, als auch in Abwesenheit desselben. Die erhaltenen Resultate ergaben, dass sich ein Zusatz von Quecksilberchlorid zur Jodlösung nicht umgehen lasse. Ohne Hinzufügung von Quecksilberchlorid können konstante Zahlen nicht erhalten werden.

Nach Parker C. Mc. Ihiney¹⁾ kann Jod allein die Fette nicht sättigen ohne Unterstützung des Quecksilberchlorids, aus welchem Grunde auch das Gantter'sche Verfahren nur ein willkürliches zu nennen sei, das mit anderen Daten nicht vergleichbare Zahlen gebe.

Ephraim²⁾ findet durch vielfache Versuche bestätigt, dass der Jodkaliumzusatz, der den Zweck haben soll, das sonst ausfallende Jodquecksilber zu lösen, fortfallen kann, wenn man der alkoholischen Lösung einige Tropfen Chloroform hinzufügt. Da weiter eine Einwirkung des Jods auf Quecksilberchlorid in sehr bedeutendem Masse erfolgt, so dass dieser Vorgang nicht mehr als Nebenreaktion zu betrachten ist, und andererseits diese Bildung nicht allmählig, sondern sofort beim Zusammenmischen der Quecksilberchloridlösung mit der Jodlösung unter Bildung einer Chlorjodverbindung — Jodmono- resp. Jodtrichlorid —, welche durch Natriumhyposulfitlösung ohne Jodkaliumzusatz zu titrieren sind, entsteht, so empfiehlt Ephraim die Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl statt mit Quecksilberchlorid-Jodlösung mit Jodmonochlorid in alkoholischer Lösung vorzunehmen; er erhält hiernach als Chlorjodzahl für

Leinöl im Durchschnitt 76,8

Rüböl „ „ 50,2.

Schliesslich sei hier auch noch der Arbeit P. Welmanns³⁾ „Zur Darstellung haltbarer Jodquecksilberlösung“ gedacht. Derselbe benutzt Aethyläther oder Essigäther, welche mit dem gleichen Volumen Essigsäure versetzt werden; wegen der zu grossen Flüchtigkeit der beiden erstgenannten Stoffe lassen sich dieselben

¹⁾ Journ. Amer. Soc. 1894, 16, 372 u. Chem. Ztg. Repert. 1894, 18, 198.

²⁾ Zeitschrift für angew. Chemie 1895, 9, 254.

³⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. 1894, 4 und Pharm. Ztg. 38, 220.

allein nicht verwenden. Die Lösung soll sogleich nach der Herstellung benutzbar sein und einen sehr beständigen Titer haben.

Fleury¹⁾ empfiehlt die Absorption von Brom durch die Fette als Prüfungsmethode. Da nach der Einwirkung des Broms im Ueberschusse die meist entstehende Bromwasserstoffsäure ebenso wie das freie Brom bestimmt werden muss, so soll die Ausführung wie folgt vorgenommen werden.

Man bereitet eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff mit ca. 12 gr Brom in 1 Liter und titriert diese mittelst Natriumhypersulfit in Gegenwart von Jodkalium. Das zu untersuchende Oel wird alsdann in 5—10 cem Schwefelkohlenstoff gelöst und behufs Einwirkung des Broms in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen ins Dunkle gesetzt. Nach Ablauf von einer Stunde muss die Lösung noch durch das Brom gefärbt sein, andernfalls die Brommenge ungenügend war. Nun wird durch tropfenweises Hinzugeben von verdünnter Natriumbisulfitlösung das Brom reduziert und in Bromwasserstoffsäure umgewandelt. Alsdann bringt man das Ganze in einen Scheidetrichter, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt die Flüssigkeiten sich trennen, was in etwa zwei bis drei Stunden der Fall ist, und zieht die wässrige Lösung ab. Die letztere wird mit etwas gepulvertem Kaliumchromat versetzt, wodurch der Ueberschuss an schwefliger Säure zerstört wird, mit reinem Kali neutralisiert, der in Lösung gehaltene Schwefelkohlenstoff durch Kochen verjagt und endlich das Bromkalium mittelst $\frac{n}{10}$ Silbernitrat bestimmt. Das auf diese Weise erhaltene Brom wird von dem angewandten Brom in Abzug gebracht und so die Menge des gefundenen ermittelt.

Hehner²⁾ hat nun wiederum vorgeschlagen, die Absorption von Brom durch Fette gewichtsanalytisch festzustellen und hieraus die entsprechende Jodzahl durch Rechnung zu ermitteln. Die Ausführung dieser Methode erfolgt in nachstehender Weise³⁾: In ein gewogenes Fläschchen werden 1—3 gr des zu untersuchenden Fettes gebracht und in einigen cem reinen Chloroforms gelöst. Dann fügt man tropfenweise Brom im Ueberschuss hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und vertreibt das überschüssige Brom voll-

¹⁾ Journ. Pharm. Chem. 1892, 5, Sér. 25, 106 u. Chem. Ztg. Repert. 1892, 4, 48.

²⁾ Annal. 1895, 20, 49.

³⁾ Chem. Revue über die Fett- u. Harz-Ind. 1895, 18. 5.

ständig durch nochmaliges Abdunsten mit etwas Chloroform. Schliesslich wird bei 125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Multipliziert man die erhaltenen Bromzahlen mit 1,587 (J: Br), so erhält man die entsprechenden Jodzahlen von meist genügender Uebereinstimmung mit dem Hübl'schen Verfahren.

Eine einheitliche Methode zur Ausführung der Jodzahl ist demnach noch nicht erfolgt; im allgemeinen ist man wohl dahin übereingekommen, den Jodüberschuss so gross zu nehmen, dass bei nachheriger Zurtücktitration mit Natriumthiosulfatlösung 80 bis 100 ccm einer $\frac{1}{10}$ normalen Lösung verbraucht werden, wodurch nach meiner Ansicht die Genauigkeit der Methode durchaus nicht gewinnt, so dass auch hier bei nicht ganz strengster Durchführung aller anempfohlenen Vorsichtsmassregeln nur in seltenen Fällen übereinstimmende und brauchbare Zahlen resultierten. Wenn nun auch die Jodzahl für Leinöle bei genauer Innehaltung des von W. Fahrion¹⁾ und D. Holde²⁾ angegebenen Verfahrens immerhin noch als richtig und für die Beurteilung als brauchbar anzusehen ist, so kann dieselbe für Leinölfirnisse gar keine Anwendung mehr finden, da übereinstimmend festgestellt worden ist, dass chemisch reine Leinölfirnisse je nach Art ihrer Darstellung eine Jodzahl zwischen 160 bis 180 schwankend lieferten. Ich halte auch die Bestimmung der Jodzahl, wie ich weiter unten näher ausführen werde, nicht für nötig; jedoch sei hier nochmals hervorgehoben, dass ich nicht allgemein, sondern ausschliesslich die Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnis im Auge habe.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes des Fettes, sowie des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren braucht hier als zu unbedeutend wohl nicht näher besprochen zu werden.

Aus vorstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, dass die zur Untersuchung für Leinöl angegebenen, resp. der allgemeinen Fett-Analyse entnommenen Wege noch viel der Klärung bedürfen, und es darf nicht Wunder nehmen, sondern muss mit Freuden begrüsst werden, wenn immer von neuem wieder aus der Praxis heraus andere Mittel und Wege zur leichteren Ausführung derartiger Untersuchungen gegeben werden.

So haben J. König und F. Hart³⁾ ein neues Verfahren zur

¹⁾ Chem. Ztg. 1892, 46, 862 u. 80, 1472.

²⁾ Chem. Ztg. 1892, 1176.

³⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1891. 292.

Untersuchung der Fette und Oele ausgearbeitet, indem dieselben versuchten, die löslichen und unlöslichen Fettsäuren an eine Base zu binden und statt erstere, letztere quantitativ zu bestimmen. Nachdem schon J. West Knights¹⁾ und später auch J. Fritsch²⁾ Baryt als hierzu am geeignetsten befunden haben, ist von König-Hart³⁾ nachstehendes Verfahren ausgearbeitet worden:

Etwa 5 gr des zu untersuchenden Fettes werden in einem 300 ccm fassenden Kochkolben, der mit entsprechender Marke versehen ist, abgewogen, 60 ccm Alkohol hinzugegeben, auf dem Wasserbad erwärmt, bis beim Umschütteln alles Fett klar gelöst ist, darauf mit 40 ccm heisser Barytlauge (17,5 gr Barythydrat in 100 ccm Wasser gelöst)⁴⁾ versetzt und unter Zusatz von einigen Stückchen Bimstein 3—3½ Stunden am Rückflusskühler bis zur vollständigen Verseifung gekocht. Beim Hineingiessen der Barytlauge halte man den Kolben schräg, damit beim Vermischen mit der heissen alkoholischen Lösung nichts hinausspritzt. Während des Erkalten der Seifenlösung entsteht eine starke Ausscheidung der in heissem Alkohol und Wasser gelösten fettsauren Baryumsalze. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, schüttelt tüchtig durch, filtriert und leitet in 250 ccm des Filtrats Kohlensäure, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist; dieses gelingt bei mässigem Kohlensäurestrom in etwa 20 Minuten. Das Ganze wird alsdann, nach dem Umfüllen, in einer Porzellanschale zunächst auf freier Flamme gekocht und zuletzt auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Man lässt erkalten, versetzt den Rückstand unter allmählichem Zusatz und tüchtigem Durchrühren mit 250 ccm destilliertem Wasser und filtriert von der milchig trüben Flüssigkeit 200 ccm ab. Das klare Filtrat wird mit etwas Salzsäure und Schwefelsäure⁵⁾ versetzt, gekocht, das ausgeschiedene schwefelsaure Baryum in üblicher Weise abfiltriert und gewogen.

Die gefundene Menge schwefelsaures Baryum multipliziert mit 0,657 giebt die den löslichen Fettsäuren entsprechende Menge

¹⁾ The analysts 155. Zeitschrift f. analyt. Chem. 1881. 20. 466.

²⁾ Dinglers polyt. Journ. 1890. B. 278.

³⁾ Promotionsschrift von F. Hart.

⁴⁾ Eine klare Lösung von 17,5 gr. Barythydrat in 100 ccm Wasser konnte ich nicht erhalten, obwohl ich mehrfache Versuche mit bestem, reinstem, frisch bezogenem Barythydrat anstellte. (Der Verf.)

⁵⁾ Im Original steht „Chlorbaryum“; es muss natürlich Schwefelsäure heissen.

„Aetzbaryt, welche mit $\frac{3}{2}$ multipliziert und auf 5 gr Fett umgerechnet wird, um sie mit der Reichert-Meissl-Wollnyschen Zahl vergleichbar zu machen“.

Die so gefundene, den löslichen Fettsäuren entsprechende Menge Baryt heisse: „Barytzahl“.

Da das Baryumhydroxyd selten chemisch rein und der Alkohol häufig schwach säurehaltig ist, muss ein kleiner Kontrollversuch ohne Fett angestellt werden. Die Verfasser fanden, dass für das zu ihren Versuchen verwendete Baryumhydroxyd und den Alkohol 10 mgr Baryumsulfat von der gefundenen Menge schwefelsauren Baryums abzuziehen waren und erhielten auf diese Weise u. a. nachstehende Zahlen:

	Leinöl	Hanföl	Rüböl	Lein-dotteröl	Thran	Harzöl	Mineral-öl
Barytzahl	18,7	—	17,6	—	25,2 bis 52,8	—	0

Vorstehende Methode, welche von den Verfassern selbst, besonders für Butt-Untersuchungen an Stelle der Reichert-Meissl-Wollnyschen Zahl empfohlen wird, dürfte für unsern Zweck hauptsächlich wohl zu umständlich und zeitraubend sein; leider liegen auch Litteratur-Angaben über die Barytzahl für Harzöle nicht vor. Die im hiesigen Untersuchungsamte vorgenommene Bestimmung derselben in dem zu den weiter unten näher beschriebenen Versuchen verwendeten, dicken Harzöl ergab 37, während für Leinöl 19,4 im Durchschnitt mehrerer Versuche resultierte.

Äehnlich äussert sich auch Benedikt in einem Aufsatz der Chem. Ztg. „Ueber Neuerungen in der Technologie und Analyse der Fette“, in welchem derselbe wörtlich sagt: Die Methode dürfte kaum Aussicht auf Erfolg haben, weil sich die Fette einerseits mit Baryt nicht leicht vollständig verseifen lassen und andererseits die Durchführung der Analyse weder weniger Zeit und Mühe erfordert, noch gegenüber dem bekannten Verfahren neue Anhaltspunkte liefert.

W. Fahrion¹⁾ veröffentlichte zwei Arbeiten „Zur Prüfung von Leinölfirnis auf den Grad der Oxydation“, indem er die Untersuchung auf die Unlöslichkeit der bei der Oxydation aus den ungesättigten Fettsäuren gebildeten Oxyfettsäuren in Petroläther

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie, 1891, 540; 1892, 171.

gründet. Zur Bestimmung derselben werden 2 bis 5 gr in einer Porzellanschale mit 12 bis 25 ccm 8prozentiger alkoholischer Natronlauge verseift, der Alkohol vertrieben, die Seife in 50—70 ccm heissen Wassers gelöst und die Lösung in einem Scheidetrichter von ca. 500 ccm Inhalt gespült. Hier wird mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit mit 100 ccm Petroläther von 80° Siedepunkt geschüttelt. Nach ungefähr einstündigem Stehen lässt man die wässrige Lösung unten ab, und giesst die Petrolätherlösung durch die obere Oeffnung des Trichters ab. Die auf diese Weise an den Wandungen des Schüttelgefässes zurückbleibenden Oxyfettsäuren werden mit Petroläther gewaschen und in warmem Alkohol gelöst, welcher in einem tarierten Gefäss verdunstet wird; der Verdunstungsrückstand wird genau 1 Stunde bei 100—105° C getrocknet und gewogen. Fahrion fand in verschiedenen Leinölfirnissen 0,6 bis 30,6% Oxysäuren.

Jedoch soll hiemit nicht gesagt sein, als ob allgemein ein Leinölfirnis um so besser wäre, je mehr Oxysäuren er enthält.

Letzteres gilt nur von den Produkten, welche auf dem Wege einer wirklichen Oxydation dargestellt wurden und deren Verwendung auf einem andern Gebiete liegt, als diejenige der gewöhnlichen durch blosses Erhitzen des Leinöls, entweder für sich oder mit gewissen Zusätzen, gewonnenen Leinölfirnisse. Von diesen ist im Gegenteil zu verlangen, dass sie keine oder nur wenig Oxysäuren enthalten.

Da das Erhitzen des Leinöls meist in tiefen, bedeckten Kesseln geschieht, kann von einer Oxydation durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft nur in beschränktem Masse die Rede sein. Die eingetretene Verdickung ist nach Fahrion vielmehr die Folge einer Polymerisation, indem die Moleküle der ungesättigten Fettsäuren sich an den Stellen, wo zwei Kohlenstoffatome doppelt mit einander verbunden sind, zu grösseren Komplexen an einander legen. Hierdurch wird, ebenso gut wie durch Oxydation, eine Erniedrigung der Jodzahl bedingt. Die Sauerstoffaufnahme aus der Luft und die damit Hand in Hand gehende Oxydation findet erst beim eigentlichen Trocknen der Firnisse statt.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wird durch drei verschiedene Versuche bestätigt; je mehr die Oxysäuren steigen, je mehr fällt die Jodzahl und führt Fahrion zu dem Schlusse, dass bei der Bestimmung der Jodzahl von Oelen, welche viel ungesättigte Fett-

säuren enthalten, auf das Alter des Oeles, sowie auf einen eventuellen Gehalt desselben an Oxyfettsäuren Rücksicht zu nehmen ist.

Dass diese Methode nicht zur Ermittlung einer etwaigen Fälschung geeignet ist, braucht nicht erst besonders hervorgehoben zu werden.

Eine weitere Arbeit befasst sich mit der optischen Prüfung der Oele, zu welchem Zwecke von Klas Sonden¹⁾ ein besonderer Apparat „Liquoskop“ konstruiert worden ist. Durch eine einfache Konstruktion in diesem Apparate ist das Messen der Refraktion durch unmittelbaren Vergleich der unter gleichen Verhältnissen eintretenden Ablenkungen des Lichtes beim Hindurchgehen durch verschiedene Flüssigkeiten ersetzt, wodurch einerseits der Gebrauch des Instrumentes sehr vereinfacht, andererseits auch der Einfluss der Temperatur ganz kompensiert wird.

Für die Untersuchung von Leinölfirnis dürfte sich das Liquoskop jedoch nicht eignen.

Die Polarisierung der Oele ist nun von mehreren Forschern zur Untersuchung empfohlen worden, so z. B. von A. Aignan²⁾, der wohl als Begründer dieser Methode anzusehen ist, und von F. Filsinger³⁾. Nach ersterem wird das Oel in ein gleiches Volumen Petroläther, nach letzterem in ein aus gleichen Teilen Chloroform und Alkohol bestehendes Gemenge gelöst und im 50 mm-Rohr im grossen Halbschattenapparate von Schmidt & Haensch polarisiert.

Da eine Verfälschung dieser erwähnten Präparate fast nur mit Harzöl bez. Mineralöl vorgenommen wird, welches erstere, also die Harzöle, stark rechts polarisieren, während Leinöl bez. Leinölfirnis völlig optisch inaktiv sind, so lässt sich auf diese Weise verhältnismässig leicht feststellen, ob das zu untersuchende Präparat rein oder gefälscht war. Die Art dieser Untersuchung scheint ja auf den ersten Augenblick ziemlich einfach und, wie aus der a. a. O. beigefügten Tabelle ersichtlich, auch recht genau zu sein, sobald es sich darum handelt, festzustellen, ob das Oel bez. der Firnis ein reines Leinöl oder aber ob Harzöl in fälschlicher Absicht zugegen ist. Anders liegt jedoch die Sache schon, wenn statt Harzöl Mineralöl zugesetzt war; in diesem Falle — Mineralöl

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1891, 196.

²⁾ Compt. rend. 110, 1273.

³⁾ Chem. Ztg. 1894, 53, 1005 und 95, 1867.

ist bekanntlich ebenfalls völlig optisch inaktiv — ist die Filsingersche Polarisationsmethode nicht anwendbar oder, was noch schlimmer ist, sie führt zu irrigen Resultaten.

Aber auch abgesehen davon, dass diese Art der Polarisations-Untersuchung nur in dem Falle brauchbare Resultate liefert, wenn entweder reine Präparate oder aber mit Harzöl verfälschte vorliegen, so glaube ich auch, dass sich der Untersuchung manchmal noch andere Schwierigkeiten in den Weg stellen können, so namentlich bei Firnissen, die häufig sehr dunkel bis braunschwarz gefärbt erscheinen und deren chloroform-alkoholische Lösungen trotz Filtration fast immer eine deutlich gefärbte Flüssigkeit ergeben werden, so dass deren Polarisierung ein äusserst geübtes Auge beansprucht, wenn nicht gar unüberwindliche Schwierigkeiten machen kann; dieselbe kann eigentlich nur in dem grossen Halbschatten-Apparate von Schmidt & Haensch mit Erfolg vorgenommen werden, dagegen dürften sich mit anderen Polarisationsapparaten, wie sie mir aus meiner verschiedenen früheren Thätigkeit an Staats- und Privatanstalten bekannt sind, Resultate nicht erzielen lassen.

Dass die Polarisationsmethode wenig Freunde gefunden hat, geht auch schon daraus hervor, dass dieselbe, wie Filsinger selbst in seiner Arbeit „Zur Untersuchung des Leinöls“ (Chemzg. 1894, 53, 1005) angiebt, bereits von A. Aignan (C. r. 110, 1273) empfohlen worden ist, ohne eigentlich allgemeine Bekanntheit gemacht zu haben. Mir ist die Originalarbeit allerdings auch heute noch nicht bekannt, dagegen findet die Polarisationsmethode zum Zweck des Nachweises von Mineralöl in Harzöl in Koenigs Handbuch „Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“ 1891, S. 424, sowie in der Real-Encyclopädie der gesamten Pharmacie 1888, Bd. V, S. 146 Erwähnung, nur mit dem kleinen Unterschiede, dass dort als Lösungsmittel Petroleumäther, von Filsinger dagegen in seiner Arbeit über denselben Gegenstand ein Gemenge von Alkohol und Chloroform in Vorschlag gebracht wird. Ein nennenswerter Unterschied besteht demnach eigentlich bei beiden nicht, es muss natürlich ein Lösungsmittel angewendet werden, das optisch inaktiv ist. Aus Gründen der Sparsamkeit würde ich sogar noch dem alten d. h. dem Petroleumäther den Vorzug geben, falls nicht, wie ich allerdings vermuten möchte, Filsinger besondere Gründe für sein Chloroform-Alkoholgemenge anzugeben hat.

Im nachstehenden sei noch der Vollständigkeit wegen eine tabellarische Uebersicht für die Ablenkung einiger Oele gegeben:

	Leinöl ¹⁾	Hanföl ²⁾	Rüböl ¹⁾	Lein-dotteröl	Thran	Harzöl	Mineral-öl
Ablenkung i. 20 cm. Rohr	— 0,3°	— 6' 30"	— 2,1°	—	—	+ 40–50°	0

Nach Coreil³⁾ lässt sich Harzöl in Leinöl mit Hülfe von gasförmigem Chlor nachweisen, indem erstere, gleich allen animalischen Oelen, in gasförmigem Chlor geschwärzt werden. Derselbe leitete u. A. durch reines Leinöl, wie durch solches, welches mit 5, 10 und 20 % weissem Harzöl versetzt war, 3 Minuten lang einen Chlorstrom. Reines Leinöl, sowie solches mit 5 % Harzöl wurde wenig entfärbt, während das mit 10 resp. 20 % Harzöl leicht gebräunt war; nach 3stündigem Stehen war das reine Leinöl unverändert, das mit 5 % Harzöl sehr schwach bräunlich, das mit 10 % deutlich braun und das mit 20 % dunkelbraun gefärbt.

Benedikt⁴⁾ findet diese Methode, abgesehen von der Unannehmlichkeit des Arbeitens mit gasförmigem Chlor, nur sehr wenig verlässlich.

Ein anderer Weg zur Untersuchung von Leinölfirnissen ist in No. 42 der Malerzeitung in Leipzig vom 20. Oktober 1894 angegeben, wo neben den physikalischen Eigenschaften, wie spezifischem Gewicht und Trockendauer, die chemische Untersuchung auf Entflammungspunkt, die bei reinen Leinölfirnissen bis gegen 300° niemals auftreten, und die sogenannte Verseifungszahl, die bei thatsächlich reinen Leinölfirnissen zwischen 190 und 195 liegen muss, ausgedehnt werden.

Die Bestimmung der Trockenfähigkeit und der Verseifungszahl nun ist es, welche mich veranlasst, meine hier gemachten Erfahrungen, welche auf jahrelangen Beobachtungen bei etwa 200 Untersuchungen pro Jahr beruhen, zur Kenntniss zu bringen, da schon durch diese ein sicheres Urtheil über Reinheit oder Nichtreinheit gefällt werden kann.

Da nun auch in unserem Untersuchungsamte bei der Untersuch-

¹⁾ Nach Bishop, Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, II, 300.

²⁾ Nach Peter, Bull. de la soc. chim. de Paris. 48, 483.

³⁾ Journ. Pharm. Chem. 1892, 5 Str. 25. 185.

⁴⁾ Chem. Ztg. 1892, 38. 651.

ung von Leinöl und Leinölfirnissen als Verfälschungsmittel fast nur Harz, Harzöl bez. Mineralöl in Betracht kommen (— Verfälschungen mit anderen flüssigen Fetten sind in Folge des höhern Preises oder des sich leicht bemerkbar machenden Geruches nahezu ausgeschlossen —), so lasse ich diese Untersuchung in der Weise ausführen, dass wir

1. die Trockenfähigkeit auf Glas gestrichen,
2. die Verseifungszahl und das Verhalten der alkoholischen Seifenlösung auf Zusatz von Wasser, für welches ich der Kürze wegen die Bezeichnung „Wasser-Reaktion“ wählen möchte,

sowie eventuell

3. die Mineralstoffe und
4. das in Alkohol Lösliche

bestimmen.

Reines Leinöl ohne Siccativ-Zusatz muss, auf Glas dünn aufgestrichen, in höchstens drei Tagen vollständig hart trocken sein, mit 5% Siccativ-Zusatz, sowie Leinölfirnis in derselben Weise behandelt, in 24 Stunden. Ein nur 5% betragender Zusatz von Rüböl zu Leinöl bedingt schon ein Nichteintrocknen des Anstriches selbst in 8 Tagen.

Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgt auf getrockneten Glasplatten von ca. 15 cm Länge und 10 cm Breite; dieselben werden nur zu $\frac{2}{3}$ bestrichen, so dass das fehlende Drittel für Notizen frei bleibt. Ich stelle dieselben dann schräge in einem Winkel von ca. 30° auf. Der Endpunkt der Trockendauer kann nun durch einfaches Aufdrücken des trockenen Fingers, dessen Haut nicht mehr anhaften darf, bestimmt werden, oder aber indem man kleine, je 15 mm breite Streifen Papier auflegt und durch eine Gummiwalze bei möglichst gleichbleibendem Druck mit der Hand anwalzt; so lange das Papier noch anhaftet, ist die Probe nicht als hart trocken zu bezeichnen.

Bezüglich des Trocknens bemerke ich noch, dass der erwähnte Aufsatz der Malerzeitung ein Trocknen des letztern in 12 Stunden verlangt, ohne nähere Angaben über die Ausführung zu geben. Ich nehme, wie bereits gesagt, zu meinen Ausführungen stets Glasplatten als immer gleichbleibende, harte Unterlage und habe gefunden, dass selbst beste, reinste, mehrfach gekochte Leinölfirnisse hier vor 20 Stunden in keinem Falle hart eintrocknen. Aus diesem

Grunde glaube ich auch, um die Grenze nicht zu eng zu ziehen, 24 Stunden als normal für die Trockendauer beibehalten zu müssen.

Wasser-Reaktion. Hierunter ist die Erscheinung zu verstehen, welche eintritt, wenn die alkoholische Seifenlösung vor der Titration mit Wasser versetzt wird. Die Ausführung geschieht ganz roh, indem man nach Beendigung der Verseifung zu der heissen Seifenlösung ca. 10—20 ccm Wasser direkt aus der Spritzflasche hinzugiebt. Die Lösung bleibt entweder klar oder wird opalisierend bis stark milchig trübe. (S. weiter unten).

Zum Nachweis von Harzöl, Mineralöl bez. harzsauren Metall-oxyden, welch letztere, wie auch Filsinger angiebt, neuerdings und zwar, wie wir konstatieren konnten, in ganz bedeutender Zahl bei der Firnisdarstellung zur Anwendung gelangen, genügt nun nach meiner Ansicht die Bestimmung der Verseifungszahl nach Köttstorfer, indem etwa 2 gr Oel bez. Firnis mit 25 ccm einer $\frac{1}{2}$ normalen alkoholischen Kalilösung auf einem lebhaft kochenden Wasserbade verseift werden und das nicht verbrauchte Kali mit $\frac{1}{2}$ normaler Salzsäure zurücktitriert wird. Da Mineralöle sich auf die angegebene Art nicht verseifen lassen, also keine Verseifungszahl haben und auch die Verseifungszahl der Harzöle (siehe Tabelle I) sehr niedrig liegt, so kann man hieraus sogar annähernd genau den quantitativen Gehalt an Mineralöl, Harzöl, bez. harzsauren Metalloxyden berechnen. Die Unterscheidung, ob Harz- oder Mineralöl vorhanden ist, wird leicht aus der Trockenfähigkeit zu ersehen sein, indem die Anstriche mineralöhlaltiger Firnisse auch in drei Tagen noch nicht hart trocken sind; ausserdem zeigen mineralöhlaltige Präparate eine sehr deutliche Fluorescenz. Hierzu kommt noch die Erfahrung, dass alle harzöl- bez. mineralöhlaltige Präparate beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge eine Seifenlösung bilden, die sich auf Zusatz von Wasser sofort milchig trübt, bei grösseren Mengen finden sogar Ausscheidungen von Harz statt, während die reiner Leinölseife auf Zusatz von Wasser vollständig blank und klar bleibt, was durch hunderte von Versuchen bestätigt worden ist; selbst ein Gehalt von 3% harzsauren Metall-oxyden hat sich auf diese Weise noch nachweisen lassen. Reine, nur aus Leinöl und Metalloxyden, wie Glätte, Braunstein u. s. w. hergestellte Firnisse haben eine zwischen 190 bis 195, durchschnittlich also bei 193° liegende Verseifungszahl, während dieselbe für reines Leinöl bei 188° liegt.

Tabelle I. Versuche mit garantiert reinen Oelen und deren Gemengen untereinander.

Name und Herkunft des untersuchten Oeles	Verseifungs- zahl	Wasser- Reaktion ¹⁾	Aus Verseifungs- zahl berechneter Zusatz Proz.
1. Leinöl von J. J. Glorius in Magdeburg .	188	klar	—
2. Garantiert reiner Leinölfirnis von J. Neuhaus Söhne in Wesel	196	klar	—
3. Blaues Harzöl von F. Harmsen, Chem. Fabrik in Kiel	13,5	milchig trüb	—
4. Dickes Harzöl von F. Harmsen, Chem. Fabrik in Kiel	63	milchig trüb	—
5. Amerikanisches Mineralöl von F. Harmsen in Kiel	2	milchig trüb	—
6. Russisches Mineralöl v. F. Harmsen in Kiel	0	milchig trüb	—
7. Schottisches Mineralöl v. F. Harmsen in Kiel	9,6	milchig trüb	—
8. Garantiert reines Rüböl aus der Bremer Oelfabrik	178	klar	—
9. Garantiert reines Sesamöl aus der Bremer Oelfabrik	198	klar	—
10. Leinöl 1 mit 5 Proz. Mineralöl 6 . . .	177	milchig trüb	5,9
11. Leinöl 1 mit 10 Proz. Mineralöl 5 . . .	171,4	milchig trüb	9
12. Leinöl 1 mit 25,9 Proz. Mineralöl 7 . .	144	milchig trüb	23,4
13. Leinölfirnis 2 mit 76 Proz. Mineralöl 6 .	181	milchig trüb	7,5
14. Leinölfirnis 2 mit 19,2 Proz. Mineralöl 5 .	156	milchig trüb	20
15. Leinölfirnis 2 mit 28,6 Proz. Mineralöl 8 .	134	milchig trüb	30
16. Leinöl 1 mit 20 Proz. Harzöl 3	156	milchig trüb	18
17. Leinöl 1 mit 28 Proz. Harzöl 4	155	milchig trüb	26
18. Leinöl 1 mit 50 Proz. Harzöl 3	103	milchig trüb	48
19. Leinölfirnis 2 mit 20 Proz. Harzöl 3 . .	154	milchig trüb	19
20. Leinölfirnis 2 mit 28 Proz. Harzöl 4 . .	163	milchig trüb	25
21. Leinölfirnis 2 mit 50 Proz. Harzöl 4 . .	131	milchig trüb	48
22. Leinölfirnis + etwa 2,5 Proz. harzsaure Metalloxyde	187	milchig trüb	etwa 3

Ein Firnis, der in 36 Stunden trocken war, die Verseifungszahl 187 zeigte und dessen alkoholische Seifenlösung auf Zusatz von Wasser sofort getrübt wurde, war von mir als mit etwa 4% Harzöl in Form von harzölsauren Metalloxyden versetzt bezeichnet. Meine Begutachtung wurde mir seitens der Fabrik bestätigt mit dem Bemerkem, dass nur etwa 2,5% zugesetzt seien. Hierbei ist

¹⁾ Wasserzusatz zur alkoholischen Seifenlösung vor der Titrierung.

zu bemerken, dass das Leinöl bekanntlich bei der Firniseinkochung, sei es durch flüchtige Bestandteile, sei es durch sich ablagernden Bodensatz, bedeutend an Gewicht verliert, so dass man leicht auf die von mir angegebene Zahl kommen wird; ausserdem spielt bei diesen Untersuchungen 1% keine Rolle, handelt es sich doch hauptsächlich nur darum, gröbere Fälschungen nachzuweisen und zu ermitteln, ob das untersuchte Präparat als ein reiner Leinölfirnis oder als ein mit harzsauren Metalloxyden dargestelltes anzusehen ist.

Auf Grund dieser Beobachtung, dass mit Harzöl bez. Mineralöl versetzte Leinöle und Firnisse beim Verseifen mit alkoholischer Kalilösung eine Seifenlösung bilden, die durch Zusatz von Wasser sofort milchig getrübt wird, habe ich Veranlassung genommen, eine grössere Reihe von Versuchen mit garantiert reinen und durch Vornahme anderer Versuche auch bestätigt gefundenen Leinölen, Leinölfirnissen, Mineralölen, Harzölen und bekannten Gemengen unter einander vorzunehmen, welche ich in vorstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt habe und durch die meine Beobachtungen in vollem Umfange bestätigt worden sind. Die zur Verseifung in Arbeit genommene alkoholische Kalilauge habe ich mir stets in der Weise bereitet, dass ich 30 gr reinstes Kalihydrat in 50 ccm dest. Wasser auflöste und nun mit 96% Alkohol bis zu einem Liter auffüllte. Mit dieser alkoholischen Kalilösung geht die Verseifung in 25 bis 30 Minuten glatt vor sich. Hier sei bemerkt, dass der Zusatz von Wasser sofort nach der Verseifung d. h. also vor dem Zurücktitrieren des überschüssigen Kalis erfolgt.

Ich verweise auf Tabelle No. 1, Seite 26.

Dieser Tabelle habe ich eigentlich nichts hinzuzufügen, nur möchte ich auf No. 22 noch ganz besonders aufmerksam machen; hier war die Trockenfähigkeit eine normale und auch die Verseifungszahl von 187 ist noch so nahe der normalen, dass man den Firnis für reinen Leinölfirnis bezeichnen würde, wenn nicht die alkoholische Seifenlösung auf Wasserzusatz milchig trübe geworden wäre. Nur hierdurch allein wurde die Anwesenheit von Harz angegeben, dessen Gehalt unter Zugrundelegung der Verseifungszahl von 193 bis 195 für reine Leinölfirnisse auf 2 bis 4% berechnet werden konnte, was mit dem thatsächlichen Gehalt völlig übereinstimmt.

Zum Schlusse lasse ich nun noch aus der grossen Zahl der im letzten Jahre ausgeführten Untersuchungen die Ergebnisse einiger in mehreren Tabellen geordnet folgen, deren erste Leinöle, deren zweite Leinölfirnisse und deren dritte Standöle betrifft, aus denen ersichtlich, dass mit der vorhin angedeuteten Untersuchung genügend genaue Resultate erzielt werden. Eine weitere Tabelle fasst die Resultate der Bestimmung des Alkohollöslichen zusammen, während in der letzten eine Anzahl schweizerischer Fabrikate mit Analysenzahlen zusammengestellt sind.

Tabelle II. *Leinöle.*

	Verseifungszahl	Wasser-Reaktion	Jodzahl	Trockenfähigkeit auf Glas + 5 Proz. Siccativ
1	183	klar	180	in 24 Stunden hart
2	188	klar	180	in 24 Stunden hart
3	173	milchig trüb	—	nach 24 Stunden klebrig
4	179	milchig trüb	112	nach 5 Tagen noch wie anfänglich
5	189	klar	180	in 24 Stunden hart
6	180	klar	—	in 24 Stunden hart
7	174	milchig trüb	—	nach 24 Stunden klebrig
8	165	milchig trüb	157	nach 48 Stunden klebrig
9	190	klar	183,5	in 24 Stunden hart
10	191	klar	167	nach 5 Tagen noch wie anfänglich
11	190	klar	—	in 24 Stunden hart
12	189,5	klar	—	in 24 Stunden hart

Nach Tab. II konnten No. 1, 2, 5, 6, 9, 11 und 12 als reine Leinöle bezeichnet werden, während No. 3, 7 als mit Harzöl, No. 8 als mit Mineralöl, No. 4 und 10 als mit Rüböl versetzt beanstandet werden mussten.

Nach Tab. III konnten die Proben No. 4, 7, 9, 11, 12, 13, 15, 21 und 22 als reine Leinölfirnisse bezeichnet werden; No. 19 wurde als mit 50 bis 60% Rüböl versetzt befunden, während No. 16 und 17 als Mineralöl, No. 1, 2, 5, 6, 8, 10, 18, 20, 23, 24 und 25 als Harz bez. Harzöl enthaltend als reine Leinölfirnisse beanstandet werden mussten. No. 3 und 14 waren Leinölfirnisse, die mit ca. 2—3% harzsauren Metalloxyden dargestellt waren. Unter Zugrundelegung einer mittleren Verseifungszahl von 193 für reine Leinölfirnisse, von 35 für Harzöle und von 0 für Mineralöle lässt sich der Prozentgehalt an Harzöl bez. Mineralöl annähernd

Tabelle III. Leinöl-Firnisse.

	Verseifungs- zahl	Wasser- Reaktion	Jod- zahl	Trockenfähigkeit auf Glas	Alkohol- Lösliches	Mineral- stoffe
					Proz.	Proz.
1	117	milchig trüb	—	nach 3 Tagen noch klebrig	—	—
2	141	milchig trüb	153	nach 2 Tagen trocken	—	—
3	188	milchig trüb	—	nach 2 Tagen trocken	—	—
4	193	klar	—	in 24 Stunden hart	—	—
5	138	milchig trüb	128	nach 2 Tagen noch nicht ganz hart trocken	—	—
6	153	milchig trüb	—	nach 2 Tagen trocken	—	—
7	195	klar	181	in 24 Stunden hart	—	—
8	172	milchig trüb	—	nach 2 Tagen trocken	26,3	—
9	199	klar	174	in 24 Stunden hart	—	—
10	92	milchig trüb	148	in 36 Stunden trocken	50	—
11	198	klar	183	in 24 Stunden hart	—	—
12	191	klar	—	in 24 Stunden hart	24	—
13	197	klar	189	in 24 Stunden hart	—	—
14	189	milchig trüb	165	nach 2 Tagen trocken	32	—
15	193	klar	169	nach 24 Stunden hart	19,5	—
16	174	milchig trüb	155	nach 3 Tagen noch klebrig	19	0,21
17	171,8	milchig trüb	146	nach 3 Tagen noch klebrig	18	0,21
18	175	milchig trüb	161	nach 2 Tagen trocken	25	0,23
19	191	klar	125	nach 7 Tagen noch wie anfänglich	8	—
20	125	milchig trüb	—	nach 2 Tagen trocken	37,8	0,4
21	190	klar	—	in 24 Stunden hart	—	—
22	193	klar	—	in 18 Stunden hart	—	—
23	161,7	milchig trüb	—	nach 2 Tagen klebrig	—	—
24	133	milchig trüb	—	nach 2 Tagen trocken	—	—
25	183	milchig trüb	—	nach 2 Tagen trocken	—	—

Tabelle IV. Dicköl bezw. Standöl.¹⁾

	Verseifungszahl	Wasser- Reaktion	Jodzahl	In 98 Proz. Alkohol löslich
				Proz.
1	195	klar	94,4	18,5
2	194	klar	104	17,7
3	209	klar	—	9,2
4	192	klar	—	6
5	111	trüb	—	49

¹⁾ Unter Dick- oder Standölen versteht man durch Hitze und Oxydation geinickte Leinöle von syrpaupartiger Konsistenz.

quantitativ berechnen. Ausserdem liefert die Bestimmung des in Alkohol Löslichen, das für reine Leinölfirnisse nicht über 30 % ermittelt wurde, noch weitere Anhaltspunkte; so ergab besonders No. 10 einen Gehalt von 40 % Dammarharz, indem das Alkohol-lösliche noch einer weiteren Untersuchung unterzogen wurde, die auf Dammar führte und wodurch die hohe Jodzahl bei niedriger Verseifungszahl in dem betr. Firnisse erklärt werden konnte. Sonst lassen die Jodzahlen, wie auch Filsinger bereits mitteilte, bei Leinölfirnis-Untersuchungen im Stich.

Nach Tab. IV wurden No. 1, 2, 3 und 4 als reine Leinöle, No. 5 als mit etwa 40 % Harz versetzt bezeichnet.

Bei der Untersuchung von Standölen ist die Bestimmung der Jodzahl, wie aus Tabelle IV ersichtlich, von gar keinem Wert; dieselben haben bereits so viel Sauerstoff aufgenommen, dass die Jodabsorption bis auf die Hälfte und mehr heruntergeht. Einigen Wert besitzt hier noch die Bestimmung des in Alkohol Löslichen, welches für reine Leinöle auf etwa 25 % ermittelt wurde, während die eingedickten Oele stets unter 20 % ergaben. Die Bestimmung des Alkohol-Löslichen wurde in der Weise vorgenommen, dass man etwa 1 gr Oel mit 20 ccm Alkohol bei Zimmer-temperatur etwa 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen liess, dann filtrierte u. s. w.

Was die in Tab. IV sub No. 3 und 4 angeführten Bestimmungen der Mineralstoffe und des in Alkohol Löslichen betrifft, so will ich noch kurz bemerken, dass erstere nur den Zweck haben, nachzuweisen, ob der Firnis überhaupt mit Metalloxyden eingekocht ist und event. mit welchen, d. h. ob ein sogenannter Blei- oder Manganfirnis vorliegt, während letzteres, d. h. also die Bestimmung des in Alkohol Löslichen nur noch weiter einen event. Zusatz von Harzöl resp. Harz angeben soll, indem diese, wie aus Tabelle V ersichtlich, in Alkohol leicht löslich sind, während reines Leinöl nur bis zu 25 %, reiner Leinölfirnis höchstens 25–30 % an kalten Alkohol abgibt. In Tabelle III, No. 10, finden wir einen eklatanten Fall, in welchem mit Hülfe des Alkohol Löslichen allein schon die Nichtreinheit des Firnisses erwiesen wäre, ganz abgesehen davon, dass durch die Bestimmung der Verseifungszahl dieses schon zur Genüge charakterisiert worden wäre.

Ich lasse umstehend nun noch als Tabelle V die bei der Bestimmung des Alkohol Löslichen erhaltenen Werte einer grösseren

Anzahl von Leinölen, Firnissen etc. etc. folgen, aus der alles Nähere sich von selbst ergibt.

Die sowohl in dem Alkohol Löslichen, wie Unlöslichen vorgenommenen Verseifungszahlen ergaben bei den Leinölen dieselben Zahlen, dagegen wurde bei den Leinölfirnissen ein bedeutender Unterschied konstatiert, indem scheinbar die Verseifungszahl des Alkohol Unlöslichen um ein merkliches niedriger ausfällt, als die des Alkohol Löslichen. Danach wäre also das bei der Firniskochung entstehende linoxynsaure Metalloxyd in Alkohol unlöslich. Ich möchte dieses jedoch noch nicht fest behaupten, hoffe jedoch hierüber vielleicht später berichten zu können.

Wenn nun auch mit der Bestimmung des Alkohol Löslichen nicht viel erreicht ist, so dürfte dieselbe doch event. manchmal einigen Wert besitzen und zur weitem detaillierten Aufklärung etwas beizutragen im Stande sein.

Tabelle V.

Alkohollösliches:		
1.	Leinöl von H. Müller sen., Braunschweig	19,9 %
2.	Leinöl von J. J. Glorius, Magdeburg	19,0 %
3.	Leinöl von T. W. Becker & Sohn, Stralsund	20,1 %
4.	Leinöl, alt, von Dr. Hipper, Bremen	25,4 %
5.	Seifenöl (Leinöl), alt, aus der Bremer Oelfabrik	21,6 %
6.	Seifenöl (jung) aus der Bremer Oelfabrik	18,9 %
7.	Leinölfirnis von Stehmann, Heesch & Co., Hamburg	30,6 %
8.	Leinölfirnis von Karl Ruck & Söhne, Weissenfels	22,5 %
9.	Manganfirnis von Stehmann, Heesch & Co., Hamburg	19,5 %
10.	Firnis (hell) von H. Müller sen., Braunschweig	29,0 %
11.	Firnis (dunkel) von demselben	29,0 %
12.	Leinölfirnis, unbekannter Herkunft	30,0 %
13.	Manganfirnis von Thurm-Beschke, Magdeburg	21,8 %
14.	Leinölfirnis von Karl Ruck & Söhne, Weissenfels	25,0 %
15.	Amerikanisches Mineralöl	32,3 %
16.	Schottisches Mineralöl	70,1 %
17.	Russisches Mineralöl	15,3 %
18.	Blaues Harzöl	99,3 %
19.	Dickes Harzöl	100,0 %
20.	Gemenge von 71,5% Leinölfirnis + 28,5% Harzöl	51,0 %
21.	Gemenge von 80% Leinölfirnis + 20% Harzöl	40,0 %

Was nun noch den Fall mit Rüböl in Tabelle III anbelangt, so ist ja im allgemeinen Rüböl nicht als Verfälschungsmittel des Leinöls anzusehen; der untersuchende Chemiker darf aber nicht nur die rentablen Fälle allein im Auge behalten, sondern muss entgegen Filsinger¹⁾ auch darauf bedacht sein, dass in der Praxis Fälle vorkommen können, in welchen einmal aus Versehen, ein andermal aus irgend einem andern Grunde (Rache), Rüböl zu Leinöl resp. Firnis hinzugegeben ist, wodurch letzterer vollständig unbrauchbar gemacht wird. Da mir zwei derartige Fälle in meiner Praxis thatsächlich vorgekommen sind, so habe ich dieselben hier ausdrücklich mit angeführt, nur um zu zeigen, dass, wenn auch Verseifungszahl und Wasser-Reaktion bei einem Verschnitt mit Rüböl keine Resultate erzielen lassen, diese aber doch mit Hülfe der Trockenfähigkeit ermittelt werden können.

Ich wäre gewiss event. auch leicht geneigt gewesen, das betreffende Oel als ein mit Leinöl verfälschtes Rüböl zu bezeichnen, wenn der Einsender dasselbe nicht ausdrücklich als Leinölfirnis deklariert hätte.

Schliesslich hat sich denn die Sache auch vollständig aufgeklärt, indem bei einem Konkurs-Ausverkauf je ein gleich grosses Fass Leinöl und Rüböl versehentlich in ein grösseres Fass gefüllt und als Leinölfirnis verkauft worden sind.

Was nun noch die Frage anbelangt, warum ich einen Unterschied zwischen Leinölfirnissen, die durch Kochen von Leinöl mit Metalloxyden, und solchen, die aus Leinöl mit harzölsauren Metalloxyden erhalten sind, gemacht wissen möchte, so bemerke ich, dass nach meinen Erfahrungen, die auf einem recht vielseitigen Verkehr mit Malern aus allen Teilen Deutschlands beruhen, es eben noch lange nicht festgestellt ist, ob der sogenannte Harzseifenfirnis allen Anforderungen auf die Dauer entspricht; mir sind gerade bisher recht viele Klagen zu Ohren gekommen, dass ein ursprünglich guter Firnisanstrich nach kurzer Zeit wieder klebrig geworden ist, und die Untersuchung dieser Präparate hat dann ergeben, dass dieselben nicht Harzöl, sondern nur einige Prozente harzölsaurer Metalloxyde enthielten. Aus der letzten Tabelle VI ist ersichtlich, dass der mit 1% harzsauren Metalloxyden dargestellte Firnis schneller trocknet, als der mit 2 resp. 3% erhaltene.

¹⁾ Zeitschrift für angew. Chem. 1895, 6, 158.

Aus diesem Grunde sehe ich es für einen immerhin schon grossen Fortschritt an, wenn mit Hilfe meiner Beobachtung die Möglichkeit erreicht ist, den doppelt gekochten reinen Leinölfirnis von solchem mit harzölsauren Metalloxyden dargestellten zu unterscheiden. Dass ich letztere vorläufig nicht als gefälscht bezeichne, ist selbstverständlich und bisher von mir auch nicht ausgesprochen. Hier muss die praktische Erfahrung einst entscheiden.

Der Hauptübelstand ist auch der, dass seit einiger Zeit sehr billige Leinölfirnisse zum gleichen Preise wie Leinöl selbst in den Handel gebracht werden, die den Erwartungen nach Firnis ganz und gar nicht entsprechen und die auf sogenanntem kaltem Wege durch einfaches Vermischen von Leinöl mit einigen Prozenten geschmolzenen harzölsauren Bleis und Mangans dargestellt werden, wodurch auch der billige Preis erklärlich ist. Gegen diese, die sich, wie wohl möglich, nicht bewähren sollen, richtet sich das Misstrauen der Konsumenten, und daher dürfte es zunächst Aufgabe sein, hierüber recht viel Material zu sammeln und dann zu entscheiden.

Wenn Filsinger in seiner erwähnten Abhandlung sagt, dass der Harzseifenfirnis den Anforderungen der Praxis genügt, „was allseitig ausgesprochen wird,“ so glaube ich, dass derselbe in seiner Behauptung zu weit gegangen ist; meine bisherigen Erfahrungen würden mich wenigstens zur Zeit abhalten, diese Erklärung allgemein anerkennen zu können.

Ich muss es hier nochmals ausdrücklich betonen, dass ich Firnisse mit ca. 2—4 % harzsaurem Metalloxyd bisher nicht beanstandet habe, und auch vorderhand nicht beanstanden werde; ich wiederhole mich hier nochmals, da mir erst neuerdings ein sehr interessanter Aufsatz von Louis Edgar Andés in der Chemischen Zeitung „Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Lack- und Firnisfabrikation“¹⁾ begegnet ist, in der auch meiner Arbeit²⁾, allerdings merkwürdigerweise ohne Angabe der Quelle gedacht wird, und nach der man die Ansicht gewinnen muss, als habe ich in meiner Arbeit „Zur Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnis“³⁾ den Harzseifenfirnis als einen gefälschten und daher zu beanstanden-

¹⁾ Chem. Ztg. 1895. 47. 1097.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chem. 1895. 3. 73.

³⁾ Ibid. und Zeit. f. angew. Chem. 1895. 9, 262.

den bezeichnet. Es heisst in Andés Abhandlung u. a.: „Die Auseinandersetzungen Amsels sind sehr interessant und dem eingehenden Studium zu empfehlen, besonders seine Tabellen über das Trocknen verschiedener reiner und gemischter Leinöle und Firnisse; aber es geht doch nicht an, Firnisse mit harzsauren Metalloxyden, sofern der Zusatz in letzteren nicht über ein gewisses Maximum hinausgeht, als verfälschte Ware zu bezeichnen etc.“

Es ist hierauf zu bemerken, dass ich nicht nur in dieser Abhandlung, sondern auch schon in meiner erwähnten Arbeit vom 1. Mai d. J.¹⁾ über diesen Gegenstand denselben Gedanken wie Andés ausgesprochen habe, dass die Praxis entscheiden müsse, ob Leinölfirnis nach alter Methode mit Metalloxyden gekocht oder solche mit harzsauren Metalloxyden hergestellte den Vorzug verdienen.

Ich glaube nur nochmals aussprechen zu müssen, dass ich den Umstand immerhin schon für einen glücklichen ansehe, dass mit Hülfe einer sehr einfachen Reaktion die Möglichkeit gegeben ist, zu entscheiden, ob ein doppelt gekochter Leinölfirnis oder aber ein sogenannter Harzseifenfirnis vorliegt.

Bei Ausarbeitung dieser Zusammenstellung finde ich auch in einer Arbeit von Coreil²⁾ über den Nachweis von Harzöl in Leinöl eine ähnliche Methode, wie die von mir vorgeschlagene, angegeben, die wie folgt lautet: „2 gr des zuvor durch 4–5-stündiges Erhitzen im Trockenofen auf 150° von Luft befreiten Oeles werden mit 40 ccm einer alkoholischen Aetzkalkilösung 2 Stunden lang auf siedendem Wasserbade erhitzt; ist das Leinöl rein, so ist die Verseifung in 1 bis 1½ Stunden vollständig; bei Gegenwart von mehr als 15 % Harzöl wird die Verseifung indes nie vollständig, was man daran erkennen soll, dass beim Schütteln ölige Tropfen sichtbar werden und bei Zusatz von Wasser eine mehr oder weniger starke Trübung auftritt.“ Hierzu habe ich zu bemerken, dass meine Methode dasselbe auf viel einfachere Weise erreicht, indem zunächst einmal das vorherige 4–5-stündige Trocknen, sowie zweitens das allzulange Verseifen erspart wird; nach meiner Beobachtung ist ein halbstündiges Verseifen vollständig genügend. Dass sich bei harzöhlhaltigen Leinölen beim Schütteln ölige Tropfen

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chem. 1895. 3, 73 und 9, 262.

²⁾ Chem. Ztg. Repert. 1892. 8. 90.

zeigen sollen, habe ich nicht bemerkt, ist mir auch unverständlich, da Harzöl in kaltem Alkohol bereits löslich ist.

Ich habe dieses meinem ähnliche Verfahren erwähnen zu müssen geglaubt, da mir dasselbe bisher vollständig unbekannt war und daher auch in meiner Veröffentlichung ¹⁾ über die Untersuchung von Leinöl-Leinölfirnis zu Anfang dieses Jahres unerwähnt geblieben ist.

Schliesslich sollen auch hier die Resultate einer Anzahl von Firnisproben erwähnt werden, die mir noch in letzter Stunde durch die Gefälligkeit der Herren Dr. A. Landolt & Cie. in Zofingen zugehen und für deren Einsendung ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

Tabelle VI.

Leinölfirnis aus der Fabrik von Dr. A. Landolt & Co. in Zofingen.

N ^o	Präparat	Versilanzahl	Wasser-Reaktion	Trockenheit in Stunden	Mineralöl in %	Alkohol-lösliches in %
1	Leinölfirnis mit 1 % Mennige . .	192	klar	19–20	0,51	
2	Desgl. mit 2 % Mennige	190	klar	19–20		
3	Desgl. mit 3 % Mennige	186	klar	16		28
4	Desgl. mit 1 % Glätte	189	klar	21		
5	Desgl. mit 2 % Glätte	189	klar	19–20	1,58	29
6	Desgl. mit 3 % Glätte	187	klar	16		
7	Desgl. mit 1 % harzsaurem Mangan	193	schwach opalisierend trübe ¹⁾	12		26,7
8	Desgl. mit 2 % harzsaurem Mangan	191	opalisierend trübe	14		
9	Desgl. mit 3 % harzsaurem Mangan	187	opalisierend trübe	14	0,4	
10	Leinöl roh, holländisch	187	klar	in 2½ Tagen		22,3

Der Nachweis von Mineralöl in fetten Oelen durch die Wasser-Reaktion ist, wenn auch bisher nur selten ausgeführt, schon früher bekannt gewesen und von mir leider übersehen worden, so dass ich erst hier in diesem Separatabdrucke näher darauf einzugehen vermag.

Benedikt³⁾ hat nämlich schon 1886 empfohlen, derartige Proben mit alkoholischer Kalilauge zu verseifen und diese Lösung als-

¹⁾ Zeitschrift f. angew. Chem. 1895. 3.

²⁾ Die opalisierende Trübung tritt erst nach Verlauf von 1–2 Minuten ein.

³⁾ Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten 1886, 102.

dann mit Ammoniak zu versetzen, welches bei Gegenwart von Mineralölen eine Trübung hervorruft; es ist hier also mit Ammoniak eine Reaktion erfolgt, bei der natürlich nur das Wasser von Einwirkung war, während das darin gelöste Ammoniakgas gegen Mineralöl völlig inaktiv ist.

Holde¹⁾ sagt dann in seiner Abhandlung über den Nachweis von Mineralöl in fetten Oelen, dass für das Gelingen der Probe die Innehaltung bestimmter Grenzen für die anzuwendende Oelmenge und die Stärke des zur Alkalisierung benutzten Alkohols erforderlich ist. Kochte man 4 Tropfen Oel mit Kalihydrat, welches in sehr verdünntem Alkohol, z. B. 50% gelöst war, so blieb die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen noch trübe und von vielen Oeltropfen durchsetzt, löste man dagegen ein erbsengrosses Stück Kalihydrat in 5 cem absolutem Alkohol und kochte damit 4 Tropfen Oel 1 Minute, so blieb die Flüssigkeit in jedem Falle bis auf geringe aufgeschlämmte Teilchen Kalihydrat klar und wurde erst durch Zusatz von Ammoniak bei Gegenwart von Mineralöl völlig getrübt. Der Verfasser fand denn aber auch bald, dass man schon durch blossen Zusatz von Wasser zu der verseiften Lösung bei Gegenwart von Mineralöl einen weissen Niederschlag von ausgeschiedenem Mineralöl erhielt.

Mir ist, wie schon oben ausgeführt, diese Arbeit Holde's sowohl, wie Benedikt's entgangen und bin ich zu meinen Resultaten durch reine Beobachtung gelangt, ganz abgesehen davon, dass sich nach der von mir vorgeschlagenen Methode nicht nur Mineralöl, sondern auch Harzöl, Harzseifen etc. nachweisen lassen und annähernd quantitativ berechnet werden können.

Der Umstand nämlich, dass sehr viele Firnisse bei der Verseifung eine stark dunkel gefärbte Seifenlösung bildeten, deren Titration mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft war, führte mich dazu, diese eingekochten alkoholischen Lösungen zunächst mit Alkohol, später aus Gründen der Sparsamkeit mit Wasser zu verdünnen, wobei dann die auffällige Erscheinung eintrat, dass einzelne Proben völlig klar, andere opalisierend, noch andere stark milchig trübe wurden. Bei längerer Beobachtung und weiterer Untersuchung dieser auffallenden Erscheinung stellte sich dann heraus, dass reine Leinöle und Firnisse auch stets auf Wasserzusatz klare Seifen-

¹⁾ Holde, Mitteilungen der kgl. techn. Versuchsanstalt, Berlin 1889, 75.

lösungen lieferten, während mineralöl- resp. harzöhlhaltige auf Zusatz von Wasser milchig trübe wurden und schliesslich mit harzsauren Metalloxyden (Blei resp. Mangan) hergestellte Firnisse eine opalisierende Trübung zeigten, die bei mit nur 1 Prozent Harzseife dargestellten erst nach Verlauf von einer Minute eintrat.

Wenn nun auch meine Untersuchungsmethode sehr wesentlich von der Benedikt's und Holde's abweicht, da nach dem von mir beschriebenen Verfahren die von Holde ausgesprochene Befürchtung event. zu wenig Kalihydrat resp. zu viel Oel zu nehmen, vollständig in Fortfall kommt, indem ich mit gewogenen Mengen Oel und abgemessenen Mengen Kalilösung arbeiten lasse, was ich für sehr wesentlich halte, so lässt sich andererseits doch nicht bestreiten, dass, wenn mein Weg auch ein ganz anderer, dennoch die Priorität für diese Methode des Mineralölnachweises Holde resp. Benedikt zukommt, während ich für mich die des Nachweises von Harzöl und der Harzseifen in Anspruch zu nehmen gedenke.

Jedenfalls darf nicht verkannt werden, dass Benedikt der Hauptverdienst für diese Untersuchungen zukommt und er als der eigentliche Urheber dieser Methode anzusehen ist. Ich kann nur nochmals bedauern, dass mir die Arbeiten Bendikt's und Holde's nicht bekannt waren, wie denn auch in den mannigfachen Referaten über meine Abhandlung in der Zeitschrift für analytische Chemie 1895 ähnlicher früherer Arbeiten nicht Erwähnung gethan wird.

Dass Holde's Arbeit nicht auf Harzöl-Nachweis Bezug hat, geht, ganz abgesehen davon, dass dieses von Holde auch gewiss nicht beabsichtigt werden wird, aus einer späteren Arbeit desselben¹⁾ über Nachweis von Harzöl in fetten und Mineralölen hervor, nach der man 5 ccm Oel und Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,624 in einem mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Cylinder von ca. 15 mm Lichtweite und 7 cm Höhe tüchtig durcheinander schüttelt, stehen lässt und nach erfolgter Trennung der Oel- und der Säureschicht die Farbe der letzteren beobachtet. Ist dieselbe hellgelb, tiefgelb oder hellbraun, so ist Zusatz von Harzöl ausgeschlossen. Ist die Säure stark gerötet worden, so muss man, da Thran und Erdnussöle ähnliche Rotfärbungen geben und Mineralöle mit asphaltartigen Substanzen zuweilen Bräunungen hervorrufen, weitere 10 ccm des Oeles mit 20 cmm 80—90 procentigem Alkohol

¹⁾ Holde, *Mitteil. a. d. kgl. techn. Versuchsanstalt*, Berlin 1890, 8, 19.

tüchtig schütteln und alsdann die alkoholische Lösung, die hinreichend etwa vorhandenes Harzöl aufgenommen hat, wie oben angegeben mit Schwefelsäure prüfen.

Ich habe diese Versuche mit harzöhlhaltigen Leinölen resp. Firnissen nicht mehr anstellen können, würde mich auch zur Vornahme derselben nur schwer entschliessen, da ich mich für derartige Farbreaktionen so lange wenigstens nicht erwärmen kann, sofern es andere Mittel und Wege gibt (Wasser-Reaktion), die zum Ziele führen.

Wenn Dr. Frankfurt in seiner Abhandlung „Physikalische, chemische Methoden der Leinöl- und Firnis-Untersuchungen“ erwähnt, dass mit Hilfe der Verseifungszahl und der Wasser-Reaktion das Harzöl qualitativ nicht vom Mineralöl unterschieden werden kann, so möchte ich dazu bemerken, dass einerseits ausser in der Fluorescenz auch in der Bestimmung des Alkohollöslichen und dessen Verseifungszahl genügend Anhaltspunkte zu finden sind, dass anderseits es mir in erster Linie auch nur darauf ankommt, festzustellen, ob das untersuchte Präparat ein reines Leinöl ist oder nicht. Die Untersuchung dieser Materialien muss möglichst vereinfacht und auch, was nicht zu unterschätzen ist, verbilligt werden; es genügt daher in den meisten Fällen schon die kurze Mitteilung, dass das betreffende Präparat rein oder nicht rein ist und erst auf besonderen Wunsch des Einsenders kann dann noch eine weitere Untersuchung, event. auch mit Hilfe der Polarisierung nach Filsinger vorgenommen werden.

Auf Grund der in Vorstehendem wiedergegebenen Untersuchungsmethoden und meiner eigenen Erfahrungen erlaube ich mir, einer hochverehrlichen internationalen Konferenz die in dem Untersuchungsamte des Deutschen Maler-Bundes in Kiel zur Einführung gelangte Methode der Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnis bis auf weiteres als Normal-Prüfungsmethode zur allgemeinen Annahme zu empfehlen, nach der also die einheitliche Prüfung dieser Materialien durch Bestimmung der

- 1) Verseifungszahl,
- 2) Wasser-Reaktion,
- 3) Trockenfähigkeit, sowie event.
- 4) des in Alkohol Löslichen

vorgenommen werden soll.

Fälschungen mit andern Oelen, deren Verseifungszahl fast ebenso hoch wie bei dem Leinöl liegt, und auch auf Wasser-Reaktion ebenfalls neutral, d. h. klar bleiben, lassen sich, wie aus obiger Ausführung ersichtlich, durch das Unvermögen zu trocknen, leicht nachweisen, wenn dieselben, wohl immerhin nur ausnahmsweise, thatsächlich vorkommen sollten.

Gerne nehme ich noch Veranlassung, der ausgezeichneten Hülfe eines jungen Chemikers, Herrn Dr. Jos. M. Farchy aus Semlin in Ungarn, zu gedenken, der mich bei Ausführung dieser praktischen Versuche ebenso unermüdlich wie einsichtsvoll unterstützt hat.

Kiel, Juli 1895.

